Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse E. Späth unter Mitwirkung von J. M. Eder, F. Emich und A. Skrabal

Geschäftsführender Herausgeber:
F. WESSELY

72. Band

Mit 38 Textfiguren

Leipzig und Wien 1939
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Abe

Eit

Eit

Eit

Fla

Flu

Gal

Hau

Her

Hüt

Jus

Jus

Kai

Koh

Koh

Lin

Lin

Lin

Lin

Lin

Inhalt

Seite

Abel E. und *Proisl J.*, Kinetik der untersalpetrigen Säure. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 3. 1938.) 1

Eitel A. und *Lock G.*, Beitrag zur Bestimmung aromatischer Aldehyde. (Eingegangen am 19. 6. 1939.) 385

Eitel A. und *Lock G.*, Über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion. (Eingegangen am 19. 6. 1939) 392

Eitel A. und *Lock G.*, Zur Theorie der Cannizzaro-Reaktion. (Eingegangen am 19. 6. 1939.) 410

Flaschka H. und *Gastinger E.*, Über den Depolarisationsgrad der Streustrahlung binärer Flüssigkeitsgemische. (2. Mitteilung.) (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 4. 1938.) 52

Flumiani G. und *Bajić V.*, Beiträge zu Synthesen von Oxyanthrachinonsalzen. (2. Mitteilung.) (Eingegangen am 17. 4. 1939.) 368

Galinovsky F. und *Bretschneider H.*, Über das Cholestenon-pinakon und seine thermische Zersetzung. (Eingegangen am 21. 7. 1938.) 190

Hauk V. und *Neumann W.*, Isotherme und adiabatische Dehnungskurven an vulkanisiertem Kautschuk. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 3. 1938.) 22

Herzog R., Über die Ausbreitung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf festen Oberflächen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 4. 1938.) 42

Hüttig G. F., *Zörner A.* und *Hnevkovsky O.*, Die Darstellung von neutralem Zinkcarbonat $ZnCO_3$. (112. Mitteilung.) (Eingegangen am 26. 3. 1938.) 31

Jusa E. und *Hönigsfeld B.*, Über Azofarbstoffe aus 2-Naphtholmercaptanen und 2-Naphtholthiomethyläthern. (Eingegangen am 27. 6. 1938.) . . 193

Jusa E. und *Steckler R.*, Kupplungsfähige Thioindigofarbstoffe aus stellungsisomeren 2-Naphtholmonothioglykolsäuren. (Eingeg. am 27. 6. 1938.) 143

Kailan A. und *Albert O.*, Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen. (5. Mitteilung.) (Mit einer Figur im Text.) (Eingegangen am 7. 7. 1938.) 169

Kohlrausch K. W. F. und *Paulsen O.*, Studien zum Raman-Effekt. (98 Mitteilung.) (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 1. 1939.) . 268

Kohlrausch K. W. F. und *Sabathy R.*, Studien zum Raman-Effekt. (99. Mitteilung.) (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 2. 1939.) . 303

Lindner J., *Berger A.* und *Mignon W.*, Hydrinden-Derivate. (5. Mitteilung.) (Eingegangen am 29. 3. 1939.) 354

Lindner J. und *Hager J.*, Hydrinden-Derivate. (6. Mitteilung.) (Eingegangen am 29. 3. 1939.) 361

Lindner J., *Schmitt F.* und *Zaunbauer B.*, Hydrinden-Derivate. (2. Mitteilung.) (Eingegangen am 7. 1. 1939.) 216

Lindner J., *Sellner J.* und *Berger A.*, Hydrinden-Derivate. (3. Mitteilung.) (Eingegangen am 25. 2. 1939.) 330

Lindner J., *Sellner J.*, *Hofmann E.* und *Hager J.*, Hydrinden-Derivate. (4. Mitteilung.) (Eingegangen am 25. 2. 1939.) 335

Seite

Lindner J. und *Zaunbauer B.*, Verlauf der Chinolinsynthese bei Tetralylaminen. (Eingegangen am 7. 1. 1939.) 213
Lock G., Über 4, 6-Dibrom-resorcin-dimethyläther. (Eingegangen am 27. 4. 1939.) 373
Machek G., Derivate der Pyridin-3-sulfosäure. (Eingegangen am 28. 5. 1938.) 77
Mladenović M., Zur Isolierungsmethodik der Elemiharzsäuren. (Eingegangen am 14. 3. 1939.) 350
Mladenović M. und *Berkeš I.*, Zur Kenntnis der β-Elemonsäure. (Eingegangen am 20. 6. 1939.) 417
Paulsen O., Studien zum Raman-Effekt. (97. Mitteilung.) (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 1. 1939) 244
Pendl E. und *Radinger G.*, Studien zum Raman-Effekt. (102. Mitteilung.) (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 1939.) 378
Prillinger F. und *Schmid H.*, Über die katalytische Reduktion von Chromon- und Cumaronderivaten. (Eingegangen am 25. 7. 1939.) 427
Pušin N. A. und *Deželić H.*, Das Gleichgewicht in binären Systemen, welche Phenylendiamine enthalten. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 5. 1938.) 65
Rollett A. und *Gantz H.*, Einige Versuche mit Silicium als Reduktionsmittel in der organischen Chemie. (Eingegangen am 6. 5. 1938.) . . 63
Schmid L., Im Bernstein vorkommende Säuren. (6. Mitteilung.) (Eingegangen am 16. 2. 1939) 311
Schmid L. und *Hosse W.*, Über Bernstein. (5. Mitteilung.) (Eingegangen am 9. 2. 1939.) 290
Schmid L. und *Lang R.*, Die Farbstoffe an Gelbfleckigkeit erkrankter Kartoffelknollen. (Eingegangen am 23. 2. 1939.) 322
Schmid L. und *Polaczek-Wittek A.*, Diffusionsversuche mit Glykogen in flüssigem Ammoniak. (Eingegangen am 23. 2. 1939.) 327
Skrabal A., Der Zeitgesetzwechsel der Chloratbildung in den Chlorbleichlaugen. (Eingegangen am 18. 10. 1938.) 200
Skrabal A., Über die Kontinuität der Bleichlaugenkinetik. (Eingegangen am 11. 1. 1939.) 223
Späth E., Über das Peganin (Vasicin). (Eingegangen am 1. 7. 1938.) . . 115
Späth E. und *Vierhapper F.*, Über die Cumarine der Droge Semen Angelicae. (40. Mitteilung.) (Eingegangen am 20. 7. 1938.) 179
Stranski I. N. und *Krastanow L.*, Berichtigung zur Arbeit „Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander“. . . 76
Wessely F. und *Prillinger F.*, Über die katalytische Hydrierung der Isoflavone. (Eingegangen am 25. 7. 1938.) 197
Wessely F. und *Shiuh Wang*, Über ein Vorkommen von Adonit. (Eingegangen am 12. 7. 1938.) 168
Zenghelis C. und *Stathis K.*, Hydrierungen durch kolloidales Rhodium. (Eingegangen am 11. 4. 1938.) 58

Druck von Gottlieb Gistel & Cie., Wien, III., Münzgasse 6.

Kinetik der untersalpetrigen Säure

Von

E. Abel und J. Proisl

korr. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

I. Hyponitrit in alkalischer Lösung

Von

E. Abel, A. Orlicek und J. Proisl

Aus dem Institute für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. 3. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 3. 1938)

Es wird in alkalischer Lösung die Kinetik des Zerfalles von Hyponitrit in Stickoxydul und Alkali innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches bei verschiedenen Temperaturen untersucht. OH'-Ionen wirken stark verzögernd. Die Diskussion der ermittelten Geschwindigkeitsgleichung führt zu einem recht durchsichtigen Reaktionsmechanismus, innerhalb dessen der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang — zumindest bruttogemäß — Zerfall von untersalpetriger Säure ist. Die erhaltene Kinetik läßt Schlüsse auf die Dissoziationsverhältnisse dieser Säure zu.

Unsere Untersuchungen über den Mechanismus der Schwefelsäurebildung im Bleikammerprozeß [1] haben unsere Aufmerksamkeit auf die Zwischenverbindung HNO gelenkt, die auch bei verschiedenen anderen Reaktionen [2], an denen Stickstoff beteiligt ist, eine entscheidende Rolle zu spielen scheint. Die genannte Verbindung ist sehr wahrscheinlicher Weise die Quelle, der das Stickoxydul entstammt, das, nach unseren Ergebnissen, bei Umsatz von schwefliger mit salpetriger Säure, dieser Primärreaktion des Bleikammervorganges (neben Stickoxyd), auftritt; da nun Stickoxydul auch das Zersetzungsprodukt der untersalpetrigen Säure ist, als deren Bruchstück der Zwischenstoff HNO — zumindest formelgemäß — gelten kann, so haben wir die Untersuchung der Chemie

---

[1] E. Abel und J. Proisl, Mh. Chem. **66** (1935) 6; **70** (1937) 201.

[2] Literatur siehe E. Abel und J. Proisl, l. c. I, 26; ferner: H. Bütefisch, Z. Elektrochem. **41** (1935) 373; M. Bodenstein, Z. Elektrochem. **41** (1935) 466; Z. angew. Ch. **48** (1935) 327; **50** (1937) 604; internat. Kongreß f. Chemie, Madrid 1934, Berichte III, 475; L. Andrussow, Z. angew. Chem. **48** (1935) 593; H. Muraour, Bull. Soc. chim. France [5] **3** (1936) 265; L. Cambi, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2027; vgl. aber auch G. Oddo und E. Deleo, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 294, und G. Oddo, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 412.

und Kinetik dieser Säure und ihrer Salze in etwas weiterem Umfang in Angriff genommen. Wir berichten zunächst über ihr Verhalten in alkalischer Lösung.

Herstellung von Hyponitrit.

Eine der Voraussetzungen für Durchsichtigkeit der Ergebnisse war offenbar in der Reinheit der Ausgangssubstanz, des Hyponitrits, gelegen; in dieser Hinsicht scheint bisher nicht durchwegs die erforderliche Sorgfalt gewaltet zu haben, wenigstens glauben wir, daß manche der in der Literatur enthaltenen Angaben auf den Umstand zurückzuführen seien, daß der Ausgangsstoff nicht hinreichend frei von nachbarlichen Oxydationsstufen gewesen sein mochte; die Gefahr solcher Verunreinigungen ist, wie wir aus eigener Erfahrung wissen, bei einem Produkt in Zwischenstellung, wie sie die untersalpetrige Säure einnimmt, in der Tat leichthin vorhanden.

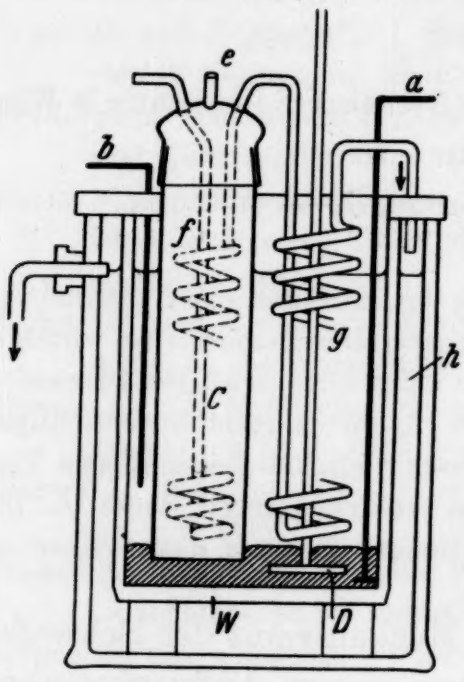


Fig. 1.

Die Herstellung von Hyponitrit erfolgte aus Natriumnitrit[3] unter Reduktion desselben mit — elektrolytisch gebildetem[4] — Natriumamalgam[5], in einem Apparat (Fig. 1),

[3] Die Bildung aus Na und NO [E. Weitz und W. Vollmer, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1015; E. Zintl und A. Harder, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1931) 760] kann, gerade auch in Hinblick auf die Befunde der letztgenannten Forscher, nicht schlechthin als Darstellungsmethode für Hyponitrit angesprochen werden; Untersuchungen in dieser Richtung sind in unserem Institute im Gange. Das Gleiche gilt wohl auch für die Synthese aus H und NO [P. Harteck, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 423].

[4] Vgl. W. Zorn, Ber. dtsch. chem. Ges. **12** (1879) 1509.

[5] E. Divers, Proc. Roy. Soc. London **19** (1871) 425; Chem. News **23** (1871) 206; J. chem. Soc. London **43** (1883) 443; **75** (1899) 95; W. Zorn, Ber. dtsch. chem. Ges. **10** (1877) 1306; J. D. von der Plaats, Ber. dtsch. chem. Ges. **10** (1877) 1507; E. Divers und T. Haga, J. chem. Soc. London **45** (1884) 78; A. Thum, Mh. Chem. **14** (1893) 297; A. Hantzsch und L. Kaufmann, Liebigs Ann. Chem. **292** (1896) 317; J. R. Partington und Ch. Ch. Shah, J. chem. Soc. London **1931**, 2071; vgl. auch L. Vanino, „Praeparative Chemie", 2. Aufl., 1921, Verlag F. Enke, Stuttgart, S. 313, 510. — Über den Ersatz von Natriumamalgam durch Magnesiumamalgam siehe P. Neogi und B. L. Nandi, J. chem. Soc. London, 1928,

der eine automatische Gewinnung von Hyponitrit gestattete, eine Arbeitsweise, die sich in Hinblick auf den erheblichen Substanzverbrauch, den unsere Arbeiten erheischten, recht sehr empfahl. Am Boden eines wannenförmigen Gefäßes (*W*) befand sich eine etwa 20 *mm* hohe, als Kathode dienende Quecksilberlage, die mit Natronlauge überschichtet war; Stromzuführung durch den isoliert eingeführten Eisendraht *a*; das in die Natronlauge tauchende Nickelblech (*b*) ist Anode; die zu reduzierende Nitritlösung wird in das unten offene, in das Quecksilber soweit eingesenkte Reaktionsrohr *C* gefüllt, daß Mischung zwischen Reaktionsflüssigkeit und Elektrolyt nicht statthat. Für Rührung des entstehenden Amalgams sorgt ein in das Quecksilber eingeführter Flügelrührer (*D*), für innige Wechselwirkung des Amalgams mit der Nitritlösung ein CO_2-freier Luftstrom, der durch das Rohr *e* eingeleitet wird und gleichzeitig den Zutritt von CO_2 zum Reduktionsraum fernhält; die erforderliche Kühlung des Elektrolyt- und Reaktionsraumes wird durch Wasserzirkulation in Kühlschlangen (*f*, *g*) und im Gefäßmantel (*h*) erreicht. Bei — allmählich erfolgender — Beschickung des Reaktionsrohres mit 1 *l* CO_2-freier Lösung von 200 *g* $NaNO_2$ + 50 *g* NaOH reduziert die Zelle, die im Dauerbetrieb etwa 1—2 Amp. aufnahm, durchschnittlich innerhalb 48 Stunden das gesamte Nitrit (Nachweis mittels *J'* [6]); kleine Mengen etwa gebildeten Hydroxylamins werden durch aufgeschlämmtes HgO zerstört bzw. in Hyponitrit übergeführt [7]. Zur Isolierung des Hyponitrits bewährte sich die schon von M. Berthelot und J. Ogier [8] angegebene Methode der Fällung als Silbersalz [9]. Die den Elektro-

---

1449. — Reduktion von Nitrit durch schweflige Säure über Hydroxylamindisulfosäure (E. Divers und T. Haga, l. c.; A. Kirschner, Z. anorg. Chem. **16** (1898) 424; F. Raschig, „Schwefel- und Stickstoff-Studien", 1924, Verlag Chemie G. m. b. H., Leipzig, S. 93ff.; J. R. Partington und Ch. Ch. Shah, l. c.; J. chem. Soc. London **1932**, 2589) führt zwar zu größeren Ausbeuten, erwies sich aber für unsere Zwecke in Hinblick auf die störende Wirkung der schwer entfernbaren schwefligen Säure nicht als empfehlenswert.

[6] *J'* ist in schwefelsaurer Lösung gegenüber $H_2N_2O_2$ entgegen andersartigen Ansichten (E. Divers, l. c.; van der Plaats, l. c.) indifferent (A. Thum l. c., F. Raschig, l. c.; J. R. Partington und Ch. Ch. Shah, l. c.). — Über eine potentiometrische Bestimmung von Hyponitrit neben Nitrit siehe E. Zintl und H. H. von Baumbach, Z. anorg. allg. Chem. **198** (1931) 88.

[7] F. Raschig, l. c.

[8] M. Berthelot und J. Ogier, C. R. Acad. Sci. Paris **96** (1883) 31; Ann. Chim. Physique [6] **4** (1885) 233.

[9] Vgl. die in Anm. 5 angegebene Literatur; ferner: W. Wislicenus, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** (1893) 771; P. Ch. Ray und A. Ch. Ganguli, J. chem. Soc.

lyseur verlassende alkalische Endlauge wird verdünnt, mit Salpetersäure (und Phenolphthalein[10a]) schnell[10b] neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt; die am Silbersalz vorzunehmenden Operationen (Dekantation, Waschung usw.) sind unter Lichtschutz durchzuführen[11]. Die Weiterbehandlung des Silberhyponitrits erfolgte auf dem Wege der Umsetzung mit Jodid[12]; konzentrierte KJ-Lösung wird einer Aufschlämmung des Silbersalzes solange zugesetzt, bis ein kleiner *J'*-Überschuß feststellbar ist, der hinwiederum durch ein wenig Silberhyponitrit weggenommen wird. Die im Filtrat zurückbleibende, der Löslichkeit des Silbersalzes entsprechende Spur Silber scheidet sich im Licht innerhalb einiger Tage praktisch vollständig als schwarzes Pulver ab. Das auf diese Weise hergestellte Kaliumhyponitrit[13] wird in alkalischer Lösung, vor Licht geschützt, in der Kälte aufbewahrt (vgl. weiter unten).

Analyse des Hyponitrits. Stöchiometrie seines Selbstzerfalles.

Zur Kenntnis des Reinheitsgrades des Hyponitrits — im Zeitpunkte seiner Gewinnung und während der Dauer seines Bestandes —, sowie in Hinblick auf dessen jeweilige Bestimmung wurden die in der Literatur diskutierten Analysenmethoden einer Überprüfung unterzogen. *Acidimetrische* Titration in Form der Differenz des Säureverbrauches einerseits mit Methylorange als Indikator (Gesamtalkali), andererseits mit Phenolphthalein (freies Alkali + Hälfte des Hyponitrit-Alkalis) scheidet nicht nur in Rücksicht auf vorhandene CO_2 aus, sondern auch wegen Unvermeid-

---

London **91** (1907) 1399; P. Ch. Rây und R. De, J. chem. Soc. London **109** (1916) 122. — Der von einigen Autoren vorgeschlagene Weg der Auskristallisation des Natriumsalzes im Wege der Eindampfung erwies sich nicht als günstig.

[10a] Methylorange wird vom Silbersalz adsorbiert und wirkt daher in weiterer Folge verfärbend.

[10b] Zur Vermeidung von Verlusten; vgl. weiter unten.

[11] Beispiel einer Analyse (lufttrockenes Salz): Gefunden: Ag 77·0%, N 9·8%, bezogen auf Ag 12·7%; berechnet: Ag 78·25%, N 10·15%, bezogen auf Ag 12·97%.

[12] E. Divers, l. c. — Chlorid (F. Raschig, l. c.) ist weniger günstig, da AgCl in alkalischer oder neutraler Hyponitritlösung unter Bildung eines Komplexes etwas löslich ist.

[13] Ausbeute, bezogen auf $NaNO_2$, etwa 7—8%.

lichkeit von Hyponitritverlusten bei Annäherung an den Neutralisationspunkt, eine Sachlage, auf die wir in der Folge zurückkommen werden.

Oxydimetrisch fanden wir lediglich die bereits von A. THUM[14] angegebene Titration mittels $KMnO_4$ geeignet: Zusatz *überschüssigen* Permanganats zur *alkalischen* Lösung, Rücktitration nach Ansäuerung (mit $H_2O_2 + KMnO_4$). Bei richtiger Ausführung (erheblicher Überschuß an $KMnO_4$[15], nicht zu hoher Alkaligehalt der Lösung[16], angemessenes Zeitintervall vor Ansäuerung[17]) führt diese Bestimmung zu durchaus übereinstimmenden Ergebnissen[18] unter Oxydation des Hyponitrits ausschließlich zu Nitrat. *Saure* Lösungen von Hyponitrit ($H_2N_2O_2$) können mittels Permanganats *nicht* titriert werden; das Hilfsmittel, zwischenzeitlich zu neutralisieren oder alkalisch zu machen, führt zu Verlusten[19].

Bestimmung des *Stickstoffs* an Hand der Reduktion zu NH_3 (mittels DEVARDAscher Legierung) ist nur nach erfolgter Oxydation (mittels $KMnO_4$[20]) durchführbar, nicht aber unmittelbar an

---

[14] L. c. Weder Titration der alkalischen Lösung mit angesäuertem Permanganat (F. RASCHIG, l. c.), noch, wie es scheint, Rücktitration des $KMnO_4$-Überschusses in alkalischem Medium (A. THUM, l c.) führt zu befriedigenden Ergebnissen.

[15] Es empfiehlt sich, mindestens etwa das Dreifache des der Stöchiometrie $N_2O \rightarrow N_2O_5$ entsprechenden Betrages zuzusetzen; das 2·5fache dieses Betrages wäre von nöten, erfolgte, wofür die Färbung einigermaßen spricht, im alkalischen Medium Reduktion nur zu K_2MnO_4, Oxydation nur zu Nitrit.

[16] Um Zersetzung von Permanganat unter O_2-Entwicklung zu vermeiden; vgl. z. B. STAMM, Z. angew. Ch. **47** (1934) 791.

[17] 10—15′; die Oxydation in alkalischer Lösung beansprucht eine gewisse Zeitdauer, die jedoch andererseits nicht über das erforderliche Maß verlängert werden soll (vgl. vorstehende Anmerkung).

[18] Analysenbeispiel: 25·0 cm^3 0·0490 *n* $KMnO_4$ + 15·0 cm^3 alkalische ($(OH') = 0{\cdot}40$) Hyponitritlösung; nach 15′ angesäuert, mit 20·0 cm^3 H_2O_2-Lösung versetzt und mit der gleichen $KMnO_4$-Lösung rücktitriert; Blindverbrauch: 5·78 cm^3 $KMnO_4$; Analysenverbrauch: 11·46, 11·52, 11·44, 11·47, 11·49, 11·47, im Mittel 11·47 cm^3 $KMnO_4$, entsprechend $(N_2O_2'') = 0{\cdot}00233$ *m*. (Runde Klammerung bezeichne analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration; Mol/*L*.) — Es empfiehlt sich, Blindprobe und Analyse in möglichst übereinstimmender Weise durchzuführen.

[19] Vgl. oben S. 4. Soweit wir sehen, ist diesfalls die einzig verläßliche Bestimmung die des Gehalts an entwickelbaren N_2O. — Siehe auch A. KIRSCHNER, l. c.; A. HANTZSCH und A. SAUER, Liebigs Ann. Chem. **299** (1898) 67; L. CAMBI, Gazz. chim. Ital. **59** (1929) 776; J. R. PARTINGTON und CH. CH. SHAH, l. c.

[20] Es macht hierbei keinen Unterschied, ob die Oxydation lediglich in alkalischem Medium erfolgt ist, oder weiterhin auch in sauerem.

Hyponitrit selbst, da bemerkenswerter Weise dessen Stickstoff durch DEVARDAsche Legierung nicht zu Ammoniak reduziert wird.

Auf Grund dieser analytischen Feststellungen konnte nun einerseits die Frage nach dem Reinheitsgrad unseres Ausgangsproduktes, andererseits die für die Kinetik des Selbstzerfalles wesentlichste Vorfrage nach der *Stöchiometrie* dieses Vorganges beantwortet werden. Proben auf dem oben angegebenen Wege hergestellter Hyponitritlösungen wurden einerseits hinsichtlich ihres Oxydationswertes und ihres N-Gehaltes analysiert, andererseits teils in alkalischer, teils in (schwefel-)saurer Lösung quantitativer Zersetzung unterworfen; die Zersetzungsprodukte wurden gesammelt und einer sorgfältigen Analyse zugeführt; letztere erfolgte einerseits (*a*) im Wege der Verbrennung mit Wasserstoff (DREHSCHMIDT-Kapillare) in dem von uns bei unseren Schwefelsäure-Arbeiten benützten Apparate[21], späterhin auch interferometrisch, andererseits (*b*) auf die weiter unten zu beschreibende Weise (Messung des Druckanstiegs), deren wir uns bei unseren kinetischen Versuchen bedienten. Beispiel einer Versuchsreihe:

	(N_2O_2'')
DEVARDAsche Legierung	0·0824, 0·0820[22]
Permanganat	0·0796, 0·0803
Berechnet aus N_2O, dem *alleinigen* Zersetzungsprodukte	(*a*) 0·0815 (*b*) 0·0820[23];

demnach verläuft die Zersetzung von Hyponitrit, in alkalischem und saurem Medium, ausschließlich unter N_2O-*Entwicklung*[24], nach den Bruttoreaktionen:

$$Na_2N_2O_2 + H_2O = N_2O + 2\,NaOH$$
$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O;$$

---

[21] E. ABEL und J. PROISL, l. c.

[22] Die Fehlermöglichkeiten bei den analytischen Bestimmungen mit DEVARDAscher Legierung einerseits, mit $KMnO_4$ andererseits liegen, wie man leicht erkennt, in entgegengesetzter Richtung, woraus kleine Differenzen zwischen den beiderseitigen Ergebnissen gelegentlich erwachsen.

[23] Etwa vorangegangener geringfügiger Zersetzung entstammendes N_2O wird hier natürlich mitbestimmt.

[24] Insbesondere sei betont, daß bei Zerfall reinen Hyponitrits Stickstoff *nicht* auftritt.

anderslautende Literaturangaben[25] müssen wohl auf — bei stöchiometrisch reiner Substanz nicht auftretende — Nebenreaktionen zurückzuführen sein[26].

Versuchsanordnung; Versuchsdurchführung; Berechnung.

Die Kinetik der Zersetzung von $Na_2N_2O_2$ in alkalischer Lösung zu N_2O und NaOH läßt sich, gemäß obiger Ausführungen, durch oxydimetrische Titration mittels $KMnO_4$ bei Einhaltung der genannten Ausführungsbedingungen verfolgen, und soweit wir diesen Weg einschlugen, bedarf der Versuchsgang keiner weiteren Eröterung.

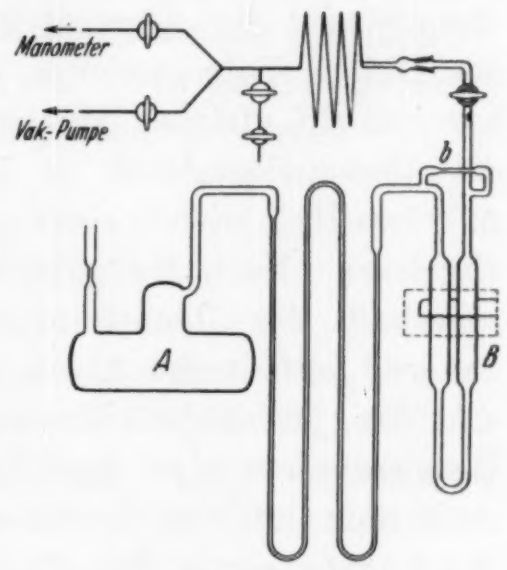


Fig. 2.

Wir haben indessen diese Kinetik auch an Hand des entwickelten N_2O verfolgt, nicht nur behufs Kontrolle unserer Ergebnisse, sondern insbesondere in Hinblick auf den Umstand, daß, wie sich ergab, in *saurem* Medium ein anderer Weg als der der Gasmessung kaum zur Verfügung steht[27], wir daher einer diesbezüglichen Anordnung schon aus diesem Grunde bedurften. Die Messung der jeweils entwickelten N_2O-Menge erfolgte unter Konstanthaltung des Gasvolumens durch Registrierung des jeweiligen Druckanstieges. Die in ihren wesentlichen Teilen von Schliffen und Schlauchverbindungen freie Apparatur (Fig. 2) enthielt das Reaktionsgefäß *A* — ein mit einem Dom versehener liegender Zylinder von etwa 150 cm^3 Inhalt —, das im Thermostaten in dauernd heftiger Schüttelung gehalten

---

[25] Vgl. z. B. A. Hantzsch und L. Kaufmann, l. c.; A. Hantzsch und L. Sauer, l. c.; P. Ch. Răy und A. Ch. Ganguli, J. chem. Soc. London **91** (1907) 1866; E. Divers, l. c.; Proc. Chem. Soc. London **24** (1908) 17; L. Cambi, l. c.; W. Manchot und G. Lehmann, Liebigs Ann. Chem. **470** (1929) 258; J. R. Partington und Ch. Ch. Shah, l. c.

[26] Innerhalb langer Zeitperioden wird ein ganz minimaler Gehalt an Nitrit nachweisbar (vgl. A. Hantzsch und L. Kaufmann, l. c.; J. R. Partington und Ch. Ch. Shah, l. c.), ohne daß jedoch von dieser Seite her irgend eine merkliche Störung eintritt.

[27] Vgl. S. 5, sowie Anm. 19.

werden konnte; eine elastische, mehrfach *S*-fach gebogene Glaskapillare bewirkte die Verbindung mit dem durch die Abschmelzkapillare *b* überbrückbaren, als Nullinstrument dienenden Differentialmanometer *B*, das seinerseits mittels Schliffes mit dem außerhalb des Thermostaten angeordneten Ablesemanometer (in Figur nicht eingezeichnet) verbunden war; Reaktionsgefäß und die beiden Manometer waren an eine Vakuumapparatur angeschlossen. Die ganze Anordnung konnte, soweit sie im Thermostaten eingebaut war, aus letzterem bequem entfernt und der Gasinhalt der Analyse zugeführt werden.

Nach Beschickung des Reaktionsgefäßes mit Hyponitritlösung wird der Apparat evakuiert, Kapillare *b* abgeschmolzen, das Differentialmanometer, das durch ein Schaufenster beobachtbar ist, auf gleiches Niveau eingestellt und am Ablesemanometer der Quecksilberstand in beiden Schenkeln (Niveauunterschied Δ_0[28] *mm* Hg) mittels einer geeigneten, genauen Ablesevorrichtung abgelesen. Nach Maßgabe der Zersetzung steigt der N_2O-Druck innerhalb des Reaktionsraumes, und in gleichem Masse wird dauernd Luft in das Ablesemanometer eingeschleust. Die Abnahme $d\Delta$ des jeweiligen Niveauunterschiedes Δ mißt die jeweilige Druckzunahme dp. Zur — beschleunigten — Bestimmung des nach quantitativer Zersetzung erreichbaren Enddruckes p_∞ wird das Aggregat aus dem Thermostaten entfernt, im Wasserbad bis zum vollständigen Zerfall erhitzt und nach Wiedereinsetzung in den Thermostaten Δ_∞ gemessen. Besondere Aufmerksamkeit war darauf gerichtet, das Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösung und Gasraum dauernd aufrechtzuerhalten; als Kriterium diente die Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Schüttelgeschwindigkeit. Weiterhin versicherten wir uns mit Rücksicht auf die bekannte Neigung von N_2O zur Übersättigung der geeigneten Wirksamkeit unserer Anordnung, indem wir die Zeitdauer beobachteten, die eine mit N_2O unter Atmosphärendruck gesättigte Lauge, in unserem Schüttelapparat unter verminderten Druck gesetzt, bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes (Konstanz von Δ) benötigte; sie zählte nach einigen wenigen Sekunden.

Ist ρ der Proportionalitätsfaktor, der die Differenz $\Delta - \Delta_\infty$ der Niveauunterschiede mit (N_2O), der dieser Differenz zugeordneten Anzahl pro Liter Lösung entwickelter Mole N_2O, verknüpft, also

---

[28] Reduziert auf Barometerstand 760 *mm*.

$$(N_2O) = -\delta(N_2O_2'') = \rho(\Delta - \Delta_\infty),$$

so ist, wie sich leicht berechnet[29],

$$\rho = \frac{1}{760}\left(\lambda + \frac{V_g}{V_l} \cdot \frac{1}{RT}\right),$$

wo λ die Löslichkeit (Mol/L) von N_2O in der betreffenden Lösung bei der Temperatur T und Atmosphärendruck, V_g und V_l die Volumina von Gas- und Flüssigkeitsraum bedeuten.

Die Versuchstemperatur war in der Mehrzahl der Fälle 50° C, welches Temperaturniveau sich nach einigen Handversuchen für die Verfolgung der „alkalischen" Kinetik als am günstigsten herausgestellt hatte, daneben 25° und 55°. Den im Temperaturintervall zwischen 5° und 36° vorliegenden λ-Werten[30a] (für Wasser) schließt sich die Beziehung

$$\log \lambda = \frac{1125}{T} - 5{\cdot}387$$

sehr zufriedenstellend an, woraus sich für die genannten Temperaturen die Löslichkeiten λ in Wasser zu 0·0244 (25°), 0·0125 (50°), 0·0110 (55°) ergeben. Minder günstig liegt für Lösungen die Einsichtnahme in den Aussalzeffekt, der für Alkali[30b] (Conc. n; in unserem Falle vorwiegend NaOH[31]) von VIOLLIER[32] zwischen den Temperaturen 0° und 20° gemessen wurde; immerhin kann innerhalb des hier in Betracht kommenden Konzentrationsbereiches im Mittel mit übereinstimmender Lösungswärme ($\Delta H \doteq -5000$ cal) gerechnet werden, so daß der hieraus folgende Ansatz

$$\log \lambda_{T;\,n} = \log \lambda_{293;\,n} + \frac{1087}{T} - 3{\cdot}705$$

den tatsächlichen Verhältnissen sicherlich recht nahe kommt.

---

[29] Giltigkeit des HENRYschen und des Gasgesetzes vorausgesetzt.

[30a] G. GEFFCKEN, Z. physik. Chem. **49** (1904) 257; A. FINDLAY und H. J. M. CREIGHTON, J. chem. Soc. London **97** (1910) 536; A. FINDLAY und O. R. HOWELL, J. chem. Soc. London **105** (1914) 291; W. KUNERTH, Physic. Rev. **19** (1922) 512; W. MANCHOT, M. JAHRSTORFER und H. ZEPTER, Z. anorg. allg. Chem. **141** (1924) 45.

[30b] Der durch Hyponitrit verursachte Aussalzeffekt tritt unter unseren Versuchsbedingungen wohl stark zurück.

[31] Die Anwesenheit von K^+-Ion rührt lediglich von der Umsetzung $Ag_2N_2O_2 + KJ$ her; vgl. S. 4.

[32] VIOLLIER, Thesis, Geneva, 1913; Crit. Tabl. III, S. 276.

Versuchsergebnisse.

50° C.

Die Gleichwertigkeit der beiden genannten Methoden zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes sei durch Tabellen 1 (S. 10) und 2 (S. 12), die an zwei Beispielen den Versuchsgang im Einzelnen wiedergeben, und durch Fig. 1 ($KMnO_4$ ⊙; Druck ×) belegt. In beiden Tabellen ist

$$\bar{\varkappa} = \frac{\varkappa}{2{\cdot}30} = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\Delta_{t_1} - \Delta_\infty}{\Delta_{t_2} - \Delta_\infty} = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{(N_2O_2'')_{t_1}}{(N_2O_2'')_{t_2}}$$

berechnet, und man erkennt, noch entscheidender allerdings aus

Tabelle 1.
Versuch 4, 4'.

$V_g = 74\ cm^3$; $V_l = 50\ cm^3$; $\bar{\lambda} = 10{\cdot}7$ [33]; $\rho = 8{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$;
$(OH')_g$ [34] $= 0{\cdot}52$; $[OH']$ [34] $= 0{\cdot}51$; $(N_2O_2'') = 0{\cdot}0369$.

t	Δ	$\Delta - \Delta_\infty$	$(N_2O_2'') \cdot 10^3$		$\bar{\varkappa} \cdot 10^3$ [35]
			Druck	$KMnO_4$	
0	1312	422	36·9	36·9 [36]	—
22	1270	380	33·2	—	2·07
41	1238	348	30·4	—	2·00
42	—	—	—	29·0	—
56	1212	322	28·2	—	2·25
71	1190	300	26·2	—	2·05
96	1156	266	23·3	—	2·08
99	—	—	—	23·15	—
127	1118	228	19·95	—	2·16
185	1062	172	15·05	—	2·11
195	—	—	—	14·00	—
211	1040	150	13·10	—	2·29
292	998	108	9·45	—	(1·77)
369	970	80	7·00	—	(1·69)
423	952	62	5·42	—	2·04
∞	890				
					2·06 [37]
					$\varkappa = 4{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$

[33] $\bar{\lambda} = \lambda \cdot 10^3$.

[34] Siehe S. 11.

[35] Partiell berechnet.

[36] Eine allfällig bestehende kleine Differenz in der Anfangskonzentration gegenüber dem „Druckversuch" läßt sich — im Interesse unmittelbaren Vergleiches — rechnerisch leicht ausschalten.

[37] Vgl. Fig. 3.

der graphischen Darstellung Fig. 3 [Versuche Nr. 4, 4′; 16, 16′[38]; 7[38] mit nahe übereinstimmendem Alkaligehalt ($(OH')_m = 0{\cdot}48$)], in welcher log (N_2O_2'') gegen t aufgetragen ist (Variation von (N_2O_2'') im Verhältnis 1:90), daß *die Geschwindigkeit des Zerfalles von Hyponitrit in alkalischer Lösung im Bezug auf dessen (analytische) Gesamtkonzentration monomolar ist:*

$$-\frac{d(N_2O_2'')}{dt} = \varkappa (N_2O_2'').$$

Das gleiche Verhalten tritt weiterhin aus einzelnen Versuchspaaren der Tabelle 3 (S. 14) entgegen. In dieser sind die monomolaren Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa$, unter Angabe der jeweiligen

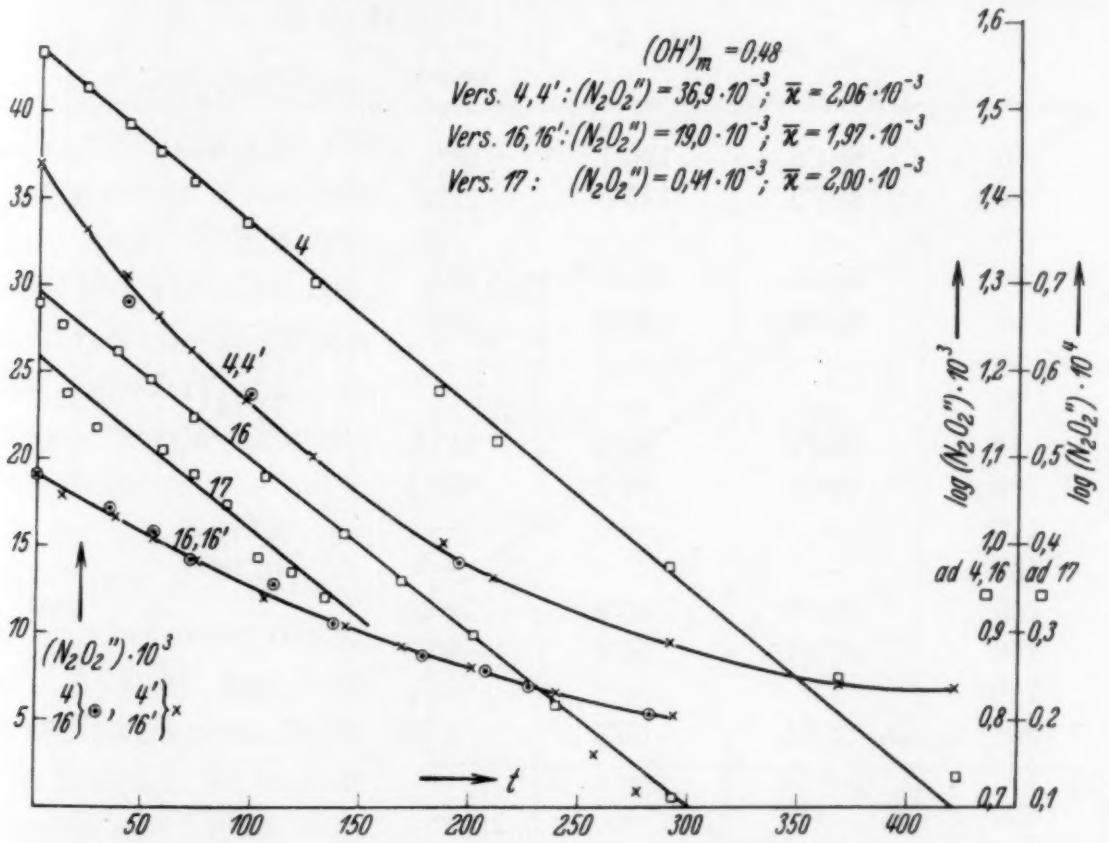


Fig. 3.

Anfangskonzentration an Hyponitrit, *für verschiedene Alkaligehalte* zusammengestellt. Mit $(OH')_g$ ist der Gehalt an „Gesamtalkali" bezeichnet, als Ergebnis der Titration mit Methylorange als Indikator[39], mit [OH′] der tatsächliche Alkaligehalt[40] — $(OH')_g > [OH'] > (OH')_g - 2(N_2O_2'')$ —, wie dieser sich aus den weiter unten

[38] Die Ausführung einzelner Versuche, die zu allseitiger Sicherstellung von anderer Hand durchgeführt werden sollten, übernahm in sehr sorgfältiger Weise Herr Ing. O. Hula, dem wir hiefür bestens danken.

[39] Siehe S. 4.

[40] Vollkommene Dissoziation des Alkali wird vorausgesetzt; (OH′)=[OH′].

folgenden Angaben über die Hydrolyse des Hyponitrits[41] ergibt; die Versuchsbedingungen sind so getroffen (Gehalt an zugesetztem Alkali $\gg(N_2O_2'')$), daß von dieser Seite her keine wesentliche Ungenauigkeit erwachsen kann. Auch ist der Alkaligehalt derart bemessen, daß derselbe während der Zersetzung als praktisch konstant gelten kann.

Tabelle 2.

Versuch 16, 16'.

$V_g = 87\ cm^3$; $V_l = 30\ cm^3$; $\bar{\lambda} = 10{\cdot}7$; $\rho = 1{\cdot}58 \cdot 10^{-4}$;
$(OH')_g = 0{\cdot}50$; $[OH'] = 0{\cdot}49$; $(N_2O_2'') = 0{\cdot}0190$.

t	Δ	$\Delta - \Delta_\infty$	$(N_2O_2'') \cdot 10^3$		$\bar{\varkappa} \cdot 10^3$ [35]
			Druck	$KMnO_4$	
0	634·6	120·1	19·0	19·0[36]	—
12	627·5	113·0	17·9	—	2·16
35	—	—	—	17·2	—
37	620·0	105·5	16·7	—	(1·20)
53	612·8	98·3	15·5	—	2·02
55	—	—	—	15·8	—
72	—	—	—	14·15	—
73	603·5	89·0	14·05	—	2·13
105	591·4	76·9	12·15	—	1·98
110	—	—	—	12·7	—
137	—	—	—	10·38	—
142	579·8	65·3	10·30	—	1·94
168	572·1	57·6	9·10	—	2·07
178	—	—	—	8·6	—
201	564·5	50·0	7·90	—	1·86
207	—	—	—	7·75	—
227	—	—	—	6·77	—
240	556·0	41·5	6·55	—	2·08
282	—	—	—	5·36	—
293	547·0	32·5	5·14	—	1·98
∞	514·5	—	—	—	—
					1·97[37]

$\varkappa = 4{\cdot}53 \cdot 10^{-3}$

Die 5. Kolumne der Tab. 3 enthält die (monomolaren) Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa$; *diese fallen*, wie man erkennt, stark *mit zunehmender Alkalikonzentration*, und zwar derart, daß sie sich mit *abnehmendem* Alkaligehalt der Grenzbeziehung $\varkappa = \frac{\text{prop.}}{[OH']}$ (Ko-

[41] Siehe S. 17.

lumne 6), mit *zunehmendem* Alkaligehalt der Beziehung $\varkappa = \frac{\text{prop.}^*}{[OH']^2}$ (Kolumne 7) nähern; *die Ordnung im Bezug auf [OH'] liegt also zwischen — 1 und — 2.*

Den näheren Zusammenhang zwischen $\varkappa$ und [OH'] veranschaulicht Fig. 4; der reziproke Wert des Produktes $\varkappa$ [OH'] (Tab. 3, Kolumme 8), gegen [OH'] aufgetragen, zeigt sehr ausgeprägt linearen Gang, derart daß

$$\frac{1}{\varkappa\,[OH']} \cdot 10^{-2} = 2{\cdot}5 + 5{\cdot}0\,[OH']$$

oder

$$\varkappa = \frac{4{\cdot}0 \cdot 10^{-3}}{[OH']\,\{1 + 2{\cdot}0\,[OH']\}}\ (50^0;\ \text{Mol}/L;\ \text{Zeit in Min.}).$$

Unter Versuchsbedingungen, die für die Konstanz des Alkaligehaltes nicht Sorge tragen, wirkt also OH'-Ion, das durch die Reaktion selbst geliefert wird, in hohem Grade *negativ autokatalytisch.*

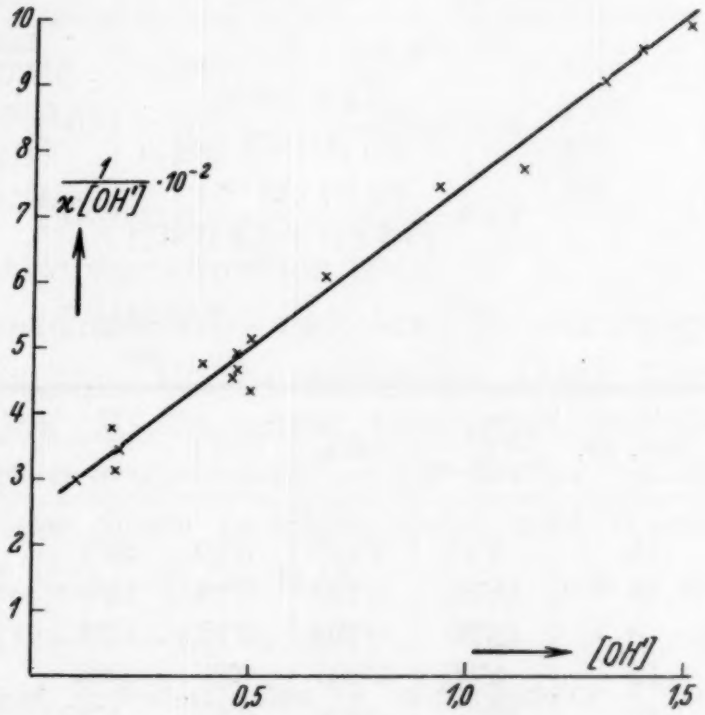


Fig. 4.

Ist a die Hyponitrit-, b[42] die Alkali-Anfangskonzentration, x die Anzahl der zur Zeit t entwickelten Mole N_2O (Mol/L), so lautet demnach die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{(b+2x)\,\{1+\gamma\,(b+2x)\}}\,(a-x);$$

$$k = 4{\cdot}0 \cdot 10^{-3};\ \gamma = 2{\cdot}0.$$

25°; 55°.

In gleicher Weise wie für 50° gibt Fig. 5 die Ergebnisse für 25° (Tab. 4, S. 15) und für 55° (Tab. 5, S. 15) graphisch

[42] b sei so bemessen, daß der Betrag der hydrolytisch sich ausbildenden OH'-Konzentration (vgl. w. u.) daneben nicht in Betracht kommt.

wieder. Bemerkt sei, daß bei 25° die Reaktion bereits so langsam verläuft, daß die bezüglichen Werte gegenüber den übrigen, speziell gegen jene für 50°, an Genauigkeit wohl zurückstehen; die Reaktionsverfolgung erstreckte sich hier teilweise über den Zeitraum von über einen Monat. Der vorhin erörterte Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Alkalität kehrt bei beiden Temperaturen wieder; er führt zahlenmäßig zu der Beziehung:

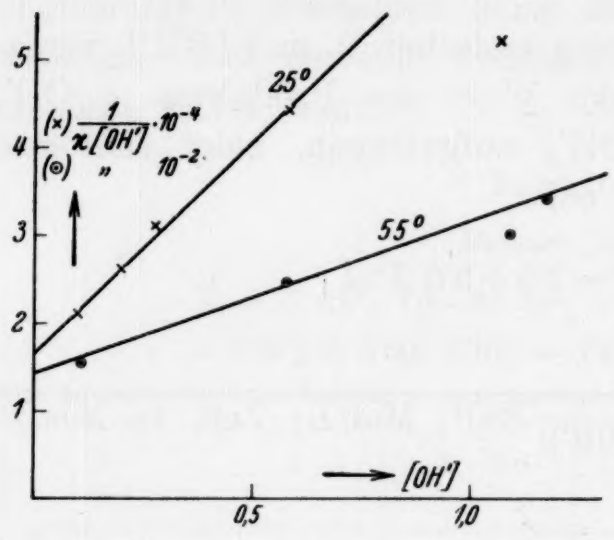


Fig. 5.

$$\varkappa = \frac{6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}}{[OH']\{1 + 2{\cdot}9\,[OH']\}} \quad (25^0)$$

$$\varkappa = \frac{7{\cdot}1 \cdot 10^{-3}}{[OH']\{1 + 1{\cdot}3\,[OH']\}} \quad (55^0)$$

(Mol/L; Zeit in Min.).

Tabelle 3.
50°.

Vers. Nr.	(N_2O_2'') $\cdot 10^{-3}$	$(OH')_g$	[OH']	10^3			$\frac{1}{\varkappa[OH']}\cdot 10^{-2}$
				$\varkappa$	$\varkappa[OH']$	$\varkappa[OH']^2$	
13	2·17	0·107	0·10	32·7	3·27	0·32	3·05
18, 18′[38], [43]	18·55	0·193	0·18	14·6	2·63	0·47	3·79
5	13·60	0·208	0·19	16·8	3·20	0·61	3·14
12	2·36	0·207	0·20	14·5	2·90	0·58	3·44
21	29·4	0·434	0·39	5·37	2·09	0·81	4·77
4, 4′	36·9	0·520	0·46	4·75	2·18	1·01	4·55
16, 16′[38]	19·0	0·500	0·47	4·54	2·13	1·00	4·68
8	18·0	0·500	0·47	4·30	2·02	0·95	4·95
17[38]	0·41	0·500	0·50	4·60	2·30	1·15	4·34
7	6·28	0·520	0·50	3·88	1·34	0·97	5·15
20	29·8	0·716	0·67	2·44	1·63	1·10	6·12
25	36·6	0·990	0·93	1·43	1·33	1·24	7·50
24	39·5	1·19	1·12	1·15	1·29	1·44	7·75
23	38·2	1·38	1·31	0·84	1·10	1·44	9·10
2	37·8	1·46	1·39	0·75	1·04	1·45	9·60
22	39·1	1·57	1·50	0·67	1·00	1·51	9·95

[48] Doppelnummern beziehen sich auf Versuche, die sowohl nach der $KMnO_4$- als nach der Druckmethode verfolgt wurden.

Tabelle 4.
25°.

Vers. Nr.	$(N_2O_2'')\cdot 10^3$	$(OH')_g$	$[OH']$	$\varkappa \cdot 10^4$	$\frac{1}{\varkappa [OH']} \cdot 10^{-4}$
15	2·44	0·107	0·10	4·65	2·1
14	2·53	0·207	0·20	1·95	2·6
27	36·0	0·305	0·28[44a]	1·15	3·1
26	58·5	0·64	0·58[44a]	0·39	4·4
28	67·3	1·18	1·07	0·18	(5·2)

Tabelle 5.
55°.

Vers. Nr.	$(N_2O_2'')\cdot 10^3$	$(OH')_g$	$[OH']$	$\varkappa \cdot 10^3$	$\frac{1}{\varkappa [OH']} \cdot 10^{-2}$
4	6·5	0·118	0·107	60·0	1·55
3	6·5	0·59	0·58	7·0	2·44
1	60·0	1·18	1·06	3·1	3·0
22	6·0	1·18	1·17	2·5	3·4

Reaktionsmechanismus.

Der dargelegte Zusammenhang zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit, Hyponitrit- und OH'-Konzentration führt ungezwungen zu nachfolgendem Mechanismus: Geschwindigkeitsbestimmend[44b] ist — zumindest bruttogemäß — der Zerfall von undissoziierter untersalpetriger Säure in Stickoxydul und Wasser

$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O \qquad (a)$$

bzw. [45]

$$HN_2O_2' + H^{\cdot} = N_2O + H_2O; \qquad (b)$$

Hyponitrit selbst aber liegt innerhalb des in vorliegender Arbeit

---

[44a] Mittelwert.

[44b] Zur Klärung des Begriffes „geschwindigkeitsbestimmende" Reaktion innerhalb einer stationären Reaktionslinie hat vor allem A. Skrabal Entscheidendes und Endgültiges beigetragen; vgl. insbesondere A. Skrabal, Z. Elektrochem. 42 (1936) 228 und **43** (1937) 309. Gerne benütze ich (E. A.) die Gelegenheit, diesen Sachverhalt festzustellen, zumal in der Arbeit von E. Abel und F. Fabian (Mh. Chem. **71** (1938) 153) S. 157, Fußnote 9 dieser Hinweis zu meinem Bedauern versehentlich unterblieben ist.

[45] Bruttogemäß gleichwertig wäre auch der ternäre Umsatz

$$N_2O_2'' + 2\,H' = N_2O + H_2O,$$

der aber wohl außer Diskussion bleiben kann. — Von den beiden obigen Varianten (*a*) und (*b*), die sich bekanntlich höchstens an Hand des Temperaturkoeffizienten kinetisch unterscheiden lassen (siehe Anm. 59), möchten wir (*b*) in Hinblick auf die Bimolarität wahrscheinlicher halten.

untersuchten Alkalibereiches wesentlich als Hyponitrition, N_2O_2'', und als dessen erstes Hydrolysenprodukt, „Bihyponitrition", HN_2O_2' vor:

$$N_2O_2'' + H_2O = HN_2O_2' + OH'; \quad K_h'' = \frac{[HN_2O_2'][OH']}{[N_2O_2'']} \cdot \frac{f' f_{OH}}{f''},$$ [46]

während diesen beiden Molekülgattungen gegenüber, aus denen sich der analytische Gesamtgehalt an Hyponitrit (N_2O_2'') zusammensetzt,

$$(N_2O_2'') = [N_2O_2''] + [HN_2O_2'],$$

das weitere Hydrolysenprodukt [47], untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$:

$$HN_2O_2' + H_2O = H_2N_2O_2 + OH'; \quad K_h' = \frac{[H_2N_2O_2][OH']}{[HN_2O_2']} \cdot \frac{f_{OH}}{f'}$$

weitgehend zurücktritt. Sind ferner K_1 und K_2 die Dissoziationskonstanten der beiden Stufen der Dissoziation:

$$H_2N_2O_2 = H^{\cdot} + HN_2O_2'; \quad K_1 = \frac{[H^{\cdot}][HN_2O_2']}{[H_2N_2O_2]} \cdot f_H f'$$

$$HN_2O_2' = H^{\cdot} + N_2O_2''; \quad K_2 = \frac{[H^{\cdot}][N_2O_2'']}{[HN_2O_2']} \cdot \frac{f_H f'''}{f''},$$

so wird

$$-\frac{d(N_2O_2'')}{dt} = \frac{d(N_2O)}{dt} = k_a [H_2N_2O_2], \text{ bzw. } = k_b [H^{\cdot}][HN_2O_2'] = k_b\, {}_cK_1 [H_2N_2O_2],$$

wobei sich für den Zusammenhang zwischen $[H_2N_2O_2]$ und (N_2O_2'') ergibt:

$$(N_2O_2'') = \frac{1}{K_h' K_h''} \frac{f_{OH}^2}{f''} [H_2N_2O_2][OH']^2 + \frac{1}{K_h'} \frac{f_{OH}}{f'} [H_2N_2O_2][OH']$$

$$= \frac{1}{{}_cK_h'} [H_2N_2O_2][OH'] \left\{1 + \frac{1}{{}_cK_h''} [OH']\right\};$$

der Index c weise auf die Formulierung der Gleichgewichts-„Konstanten", ausgedrückt in Konzentrationen, hin.

Somit wird

$$\frac{d(N_2O)}{dt} = \frac{k_a\ {}_cK_h' \text{ bzw. } k_b\ {}_cK_w}{[OH'] \left\{1 + \frac{1}{{}_cK_h''} [OH']\right\}} [48] (N_2O_2'') = \varkappa [49] (N_2O_2'').$$

---

[46] Die Koeffizienten f bedeuten in leicht ersichtlicher Weise die Aktivitätskoeffizienten.

[47] Die getroffene Formulierung erfolgt in Rücksicht auf die vorhin genannte Hydrolyse.

[48] ${}_cK_w = [H^{\cdot}][OH']$; ${}_cK_h'\ {}_cK_1 = {}_cK_w$.

[49] Siehe S. 11.

Dieser Ausdruck für $\varkappa$:

$$\varkappa = \frac{\bar{k}}{[OH'](1+\gamma[OH'])}; \quad \bar{k} = k_a \, {}_cK_h', \text{ bzw. } = k_b \, {}_cK_w; \quad \gamma = \frac{1}{{}_cK_h''}$$

ist nun aber gerade jener, der empirisch für den Zusammenhang zwischen $\varkappa$ und [OH'] gefunden wurde[50], mit den Zahlenwerten:

	$\bar{k}$	γ
25°	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	2·9
50°	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	2·0
55°	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	1·3;

die hinlängliche Konstanz dieser Zahlenwerte innerhalb eines weiten Bereiches der Hyponitrit- und Alkali-Konzentrationen läßt den Schluß zu, daß in diesem Bereiche die ${}_cK$-Werte nicht wesentlich variieren, daß also der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten in einem relativ wenig veränderlichen Faktor zum Ausdruck kommt oder sich deren Wirksamkeit auf Zähler und Nenner nahe kompensiert[51].

Folgerungen.

Die angeführten Ergebnisse lassen einige Folgerungen zu, die unsere Kenntnisse der Chemie der Hyponitrite in manchen Punkten ergänzen. Aus dem Zusammenhange zwischen γ und ${}_cK_h''$ ergibt sich für die Hydrolyse von Hyponitrition (N_2O_2'') zu Bihyponitrition (HN_2O_2') ${}_cK_h''$ und wohl auch die tatsächliche Hydrolysekonstante (K_h'') zu einem Betrage von der Größenordnung[52] 10^{-1}; da fernerhin $K_h'' = \frac{K_w}{K_2}$, so wird die Dissoziationskonstante K_2 von der Größenordnung $10^{-14}/10^{-1} = 10^{-13}$[53]. In ihrer *zweiten* Dissoziationsstufe ist also die untersalpetrige Säure eine sehr schwache Säure; stöchiometrisch zweibasisch[54], wird man ihr

[50] Siehe S. 13 und 14.

[51] Es sei bemerkt, daß der Aktivitätskoeffizient von NaOH in dem hier in Betracht kommenden Gehaltsbereich ein sehr flaches Maximum aufweist (vgl. Landolt-Börnstein, 3. Ergänzungsband, S. 2154).

[52] Die genaueren Daten wären: $3{\cdot}4 \cdot 10^{-1}$ (25°); $5{\cdot}0 \cdot 10^{-1}$ (50°); $7{\cdot}7 \cdot 10^{-1}$ (55°), doch scheint es in Anbetracht der nicht ganz durchsichtigen Rolle, die die Aktivitätskoeffizienten spielen (vgl. oben), vorsichtiger und angemessener, lediglich die Größenordnung zu diskutieren. — Im übrigen ist Anstieg mit steigender Temperatur durchaus zu erwarten; vgl. S. 19.

[53] Die genaueren Daten wären (vgl. aber Anm. 52): $2{\cdot}9 \cdot 10^{-14}$ (25°); $1{\cdot}1 \cdot 10^{-13}$ (50°); $0{\cdot}95 \cdot 10^{-13}$ (55°).

[54] Ihre zweibasische Natur wurde erstmalig von W. Zorn [Ber. dtsch. chem. Ges. **15** (1882) 1007] nachgewiesen.

vielfach geradezu den Charakter einer einbasischen Säure zuzuschreiben haben.

Was die Stärke der *ersten* Dissoziationsstufe anbelangt, so ist in der dem Reaktionsmechanismus zu Grunde gelegten Annahme, daß in dem untersuchten OH'-Bereich das Ausmaß der zu $H_2N_2O_2$ führenden Hydrolyse von HN_2O_2' — verglichen mit dem der Hydrolyse von N_2O_2'' (zu HN_2O_2') — nur ein sehr geringfügiges ist, die Voraussetzung enthalten, daß $K_1 \gg K_2$, eine Sachlage, die nach allgemeinen Erfahrungen zutrifft.

Der *Temperaturkoeffizient* ist ausnehmend hoch. Um ein noch weiteres Temperaturintervall zur Verfügung zu haben, führten wir eine Kinetik ($(N_2O_2'')=36{\cdot}0\cdot10^{-3}$; $(OH')_g=1{\cdot}01$; $[OH']=0{\cdot}95$) auch bei 60° (genauer bei 59·4°) durch; $\varkappa=7{\cdot}7\cdot10^{-3}$. Demgemäß verhalten sich die Geschwindigkeiten (vgl. die vorstehenden Tabellen):

für $[OH']\doteq1{\cdot}0$; $v_{25}:v_{50}:v_{55}:v_{60}\doteq0{\cdot}02:1{\cdot}4:3{\cdot}1:7{\cdot}7$
$\doteq1:70:155:385$

und ähnlich

für $[OH']\doteq0{\cdot}10$; $v_{25}:v_{50}:v_{55}\doteq0{\cdot}46:32{\cdot}7:60$
$\doteq1:71:130$,

entsprechend einem Temperaturkoeffizienten (pro 10°) von durchschnittlich 5·5. Dieser hohe Betrag ist, wie aus der Form der kinetischen Beziehung und aus dem in sie eintretenden Zahlenwerten hervorgeht, in weitaus höherem Grade auf Rechnung des Koeffizienten $\bar{k}$ zu setzen als auf den des Koeffizienten γ[55]. Die Zusammenhänge seien in beiden Richtungen kurz diskutiert.

Die erstere Temperaturabhängigkeit — jene des Koeffizienten $\bar{k}$ — ist mitbedingt durch die seines Faktors ${}_cK_h'$, bzw. ${}_cK_w$. Sein zweiter Faktor, der Geschwindigkeitskoeffizient des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges, ist vorerst[56] nur für den Fall (*b*) rein herauszuschälen; $k_b\,(=\bar{k}/{}_cK_w)$ ist bei 25° von der Größenordnung $10^{-5}/10^{-14}=10^9$, bei 50° und 55° von den Größenordnung $10^{-3}/10^{-14}=10^{11}$ [57]. Sein Temperaturkoeffizient, der in

---

[55] Wie man aus der kinetischen Beziehung erkennt, variiert der Temperaturkoeffizient mit dem OH'-Gehalt innerhalb der Temperaturabhängigkeit von

$$k_a\frac{{}_cK_w}{{}_cK_1},\ \text{bzw. } k_b\,{}_cK_w \text{ und } k_a\frac{{}_cK_w^2}{{}_cK_1\,{}_cK_2} \text{ bzw. } k_b\frac{{}_cK_w^2}{{}_cK_2}.$$

[56] Solange die Kenntnis der Dissoziationskonstante der ersten Dissoziationsstufe mangelt.

[57] Die genaueren Daten wären (vgl. Anm. 52): $k_b=6{\cdot}0\cdot10^9$ (25°); $7{\cdot}3\cdot10^{10}$ (50°); $9{\cdot}7\cdot10^{10}$ (55°) (siehe Anm. 58).

Hinblick auf die praktische Temperaturunabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten zuverlässiger angebbar ist[58], beträgt zwischen 25° und 50° 2·7 (pro 10°), zwischen 25° und 55° 2·5, in Mittel 2·6, hat also einen durchaus *normalen* Wert. Schreibt man auch für den Fall (*a*) dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_a normalen Temperatureinfluß ($\sim$ 2·5 pro 10°) zu, so ergibt sich für ${}_cK_h'$ (und wohl auch für K_h') der Temperaturkoeffizient zu $\sim \frac{5{\cdot}5}{2{\cdot}5}$ ($= 2{\cdot}2$)[59].

Die Temperaturabhängigkeit von γ und sonach der Temperaturkoeffizient von ${}_cK_h''$ (und wohl auch von K_h'') ist, wie bereits erwähnt, recht gering; unter Zugrundelegung der erhaltenen Zahlen: $\frac{1}{2{\cdot}0} \Big/ \frac{1}{2{\cdot}9}$ ($= 1{\cdot}45$) zwischen 25° und 50°, entsprechend 1·16 pro 10°; dies bedeutet, daß die „zweite" Neutralisationswärme der untersalpetrigen Säure (Neutralisation von Bihyponitrit zu Hyponitrit) nur etwa 2600 cal beträgt, wohl gleichfalls ein Hinweis auf die schwache Acidität des einen der beiden Wasserstoffe.

Was schließlich die *Stabilität von Hyponitrit* betrifft, so wird dieselbe nach obigen Befunden einerseits durch Alkalizusatz, andererseits durch Temperaturerniedrigung außerordentlich erhöht. Selbst bei einer Alkalität von nur 0·01 *n* ist, sofern der Temperaturkoeffizient als praktisch temperaturunabhängig[60] angenommen wird, hälftiger Umsatz bei 0° erst nach etwa 100 Stunden vollzogen, während der gleiche Umsatz bei 100° nur rund 0·02 Sekunden beansprucht. Lösungen von Hyponitrit sind also bei erheblichem Alkaligehalt in der Kälte praktisch stabil, in der Hitze indessen, speziell bei Siedetemperatur, unter allen Verhältnissen praktisch momentan zersetzlich, also nicht existent.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Eine Apparatur zur Reindarstellung von Hyponitrit (in Lösung) und eine solche zur Verfolgung der Kinetik seines

---

[58] $K_w \cdot 10^{14} = 1{\cdot}0$ (25°); 5·48 (50°); 7·30 (55°) (Landolt-Börnstein, 3. Ergänzungsbd., S. 2129).

[59] Entsprechend einer „ersten" Neutralisationswärme (Neutralisation von untersalpetriger Säure zu Bihyponitrit) von $\sim$ 14000 cal; soweit man aus diesem Werte auf den Charakter der ersten Dissoziation als auf den einer geradezu starken Säure schließen darf, wären wir eher geneigt, auch hierin vielmehr einen Hinweis zu Gunsten der Zersetzungsweise Fall (*b*) zu sehen.

[60] Dies dürfte nach den Erfahrungen im Temperaturbereich 25° bis 60° in der Tat zutreffen.

Zerfalles an Hand des in Freiheit gesetzten Stickoxyduls wird entwickelt.

2. Die Methoden der Analyse von Hyponitrit werden überprüft.

3. Die Stöchiometrie seines Zerfalles wird festgestellt; sie wird durch die Reaktion $Na_2N_2O_2 + H_2O = N_2O + 2\,NaOH$ quantitativ wiedergegeben.

4. Die Kinetik dieses Zerfalles ist monomolar im Bezug auf den analytischen Gesamtgehalt an Hyponitrit (N_2O_2'').

5. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist vom Alkaligehalt abhängig, und zwar im Sinne einer Verzögerung durch OH′-Ionen. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$-\frac{d\,(N_2O_2'')}{dt} = \frac{d\,(N_2O)}{dt} = \frac{\bar{k}}{[OH']\,\{1+\gamma\,[OH']\}}\,(N_2O_2'').$$

Hierbei wurde (N_2O_2'') im Verhältnis von etwa 1 : 90, [OH′] etwa 1 : 15 variiert.

6. Die numerischen Beträge sind:

	$\bar{k}$	γ
25°	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	2·9
50°	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	2·0
55°	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	1·3.

(Konzentrationen in Mol/L; Zeit in Minuten).

7. Der diesen empirischen Ergebnissen zugrunde liegende Reaktionsmechanismus geht dahin, daß der Zerfall — zumindest bruttogemäß — an die Molekülgattung untersalpetrige Säure $H_2N_2O_2$ geknüpft ist:

$$H_2N_2O_2 \text{ bzw. } H^{\cdot} + HN_2O_2' = N_2O + H_2O,$$

deren — analytisch weitgehend zurücktretende — Konzentration mit den Konzentrationen [N_2O_2''] und [HN_2O_2'], in die sich die Gesamtkonzentration (N_2O_2'') an Hyponitrit analytisch teilt, im Gleichgewicht steht.

8. Demzufolge ergibt sich die Bedeutung der Koeffizienten $\bar{k}$ und γ zu

$$\bar{k} = k_c K_h', \text{ bzw. } k_c K_w;\ \gamma = \frac{1}{{}_cK_h''};$$

${}_cK_h'$ und ${}_cK_h''$ sind die Konstanten (ausgedrückt in Konzentrationen) der Hydrolyse von HN_2O_2' und von N_2O_2''; ${}_cK_w = [H^{\cdot}]\,[OH']$; k ist der Geschwindigkeitskoeffizient der einen der beiden obigen Zerfallsreaktionen.

9. ${}_cK_h''$, wenig temperaturabhängig, bzw. K_h'' ist von der Größenordnung 10^{-1}, die Dissoziationskonstante von HN_2O_2' von der Größenordnung 10^{-13}.

10. Der Temperaturkoeffizient der Zerfallsgeschwindigkeit ist ausnehmend hoch (rund 5·5 pro 10°); sein hoher Betrag ist bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der die maßgeblichen Partnerkonzentrationen bestimmenden Gleichgewichte.

11. Die Stabilitätsverhältnisse von Hyponitritlösungen werden diskutiert.

Die Ausführung vorstehender Untersuchung wurde durch Zuwendungen seitens des Verbandes der chemischen und metallurgischen Industrie, Wien, ermöglicht. Dem Verbande sei für seine werktätige Hilfe auch an dieser Stelle herzlichst gedankt. Herrn Ing. O. HULA danken wir für mancherlei wertvolle Hilfe.

Isotherme und adiabatische Dehnungskurven an vulkanisiertem Kautschuk

Von

V. Hauk und W. Neumann

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. 3. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 6. 1938)

Einleitung.

Das Spannungsdehnungsdiagramm des Kautschuks ist in einer großen Anzahl von Arbeiten bereits oft untersucht worden, so z. B. schon im vorigen Jahrhundert von Röntgen[1], Gough, Joule und in neuerer Zeit besonders von Meyer, Ferri[2] und Wiegand, Snyder[3] bei isothermen Vorgängen und Ornstein mit Mitarbeitern[4] bei adiabatischen Dehnungsvorgängen. Die Untersuchungen von Meyer und Ferri bezogen sich hauptsächlich auf die Abhängigkeit der Dehnungsvorgänge von der Temperatur und führten zur experimentellen Bestätigung der Annahme, daß die Spannung in höher vulkanisierten Proben innerhalb eines bestimmten Bereiches proportional der absoluten Temperatur ist ($S = a\,T + b$) Bei niederen Vulkanisationsgraden konnte diese Proportionalität nicht gefunden werden. Die in der Literatur besonders oft zitierte Arbeit Ornsteins und Mitarbeiter befaßt sich mit den Vorgängen der adiabatischen Dehnung von Rohkautschuk und schwachen Vulkanisaten, während Wiegand und Snyder aus den beobachteten Spannungsdehnungskurven heraus hauptsächlich thermodynamische Überlegungen anstellen. Obwohl also die Spannungsdehnungskurven von Kautschuk, insbesonders bei isothermen Dehnungsvorgängen schon oft gemessen wurden, war die Brauchbarkeit solcher Ergebnisse meist deswegen eine beschränkte, da die verwendeten Kautschuksorten chemisch zu wenig definiert waren. Auch der Unterschied zwischen adiabatischer und iso-

[1] W. C. Röntgen, Ann. Physik **159** (1876) 601.

[2] K. H. Meyer u. C. Ferri, Helv. chim. Acta **18** (1935) 570.

[3] W. B. Wiegand u. J. W. Snyder, Trans. Inst. Rubber Ind. **10** (1934) 234.

[4] L. S. Ornstein, J. G. Eymers u. J. Wonda, Proc. Acad. Amsterdam 32 (1929) 1235.

thermer Dehnung wurde meist zu wenig berücksichtigt. Es schien daher wünschenswert, durch Aufnahme isothermer und adiabatischer Dehnungskurven an denselben gut definierten Materialien Klarheit zu schaffen. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun: 1. wirklich isotherme Kurven in Abhängigkeit der verschiedenen Vulkanisationsgrade zu erhalten, ihre Temperaturabhängigkeit zu untersuchen und so den Gang der Spannung mit der Temperatur festzustellen; 2. wirklich adiabatische Vorgänge bei denselben Materialien aufzunehmen und 3. die isotherme und adiabatische Dehnung miteinander zu vergleichen.

Die isotherme Dehnung des Kautschuks.

Um eine wirklich isotherme Dehnungsspannungskurve zu erhalten, wurde so vorgegangen, daß gleichdimensionierte Proben von Kautschukstreifen mit verschiedenen Gewichten belastet wurden und die Längenänderung an zwei angebrachten Marken abgelesen wurde. Als Versuchsmaterial stand uns eine Serie von Kautschukproben, die von den ungarischen Gummiwerken eigens angefertigt wurde, sowie ebenfalls eigens angefertigte Proben der österreichischen Semperit-Werke zur Verfügung. Es sei uns gestattet, an dieser Stelle den genannten Firmen für die Bereitstellung der Proben unseren besten Dank auszusprechen. Die Zusammensetzung der Proben der ungarischen Gummiwerke ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 1.

Vulkanisate der ungarischen Gummiwerke.

	Probe Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Crepe	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearinsäure	1	1	1	1	1	1	1	1
Beschleuniger	10	10	10	10	10	10	10	10
Schwefel	1	2	3	4	5	6	7	8
	117	118	119	120	121	122	123	124

Die Proben der Semperit-Werke bestanden aus Vulkanisaten, die bei gleichem Schwefelgehalt (8 %) ohne weitere Zusätze bei 180°C

verschieden lang vulkanisiert wurden (60 und 90 Min.), so daß Probe I 2% und Probe II 6% gebundenen Schwefel enthielt.

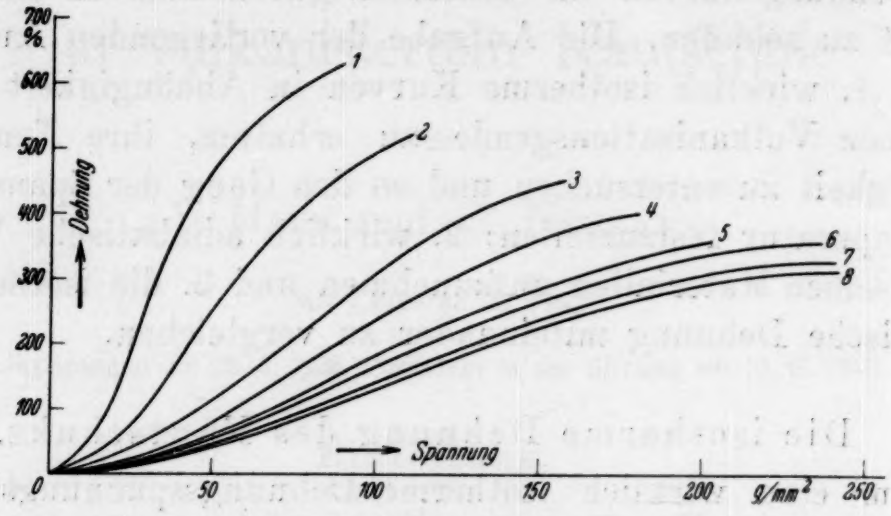


Fig. 1. Isotherme Spannungsdehnungskurven an Vulkanisaten 1–8 bei Zimmertemperatur (21°) (s. Tabelle 1).

Wenn man nun eine so erhaltene Dehnungsspannungskurve für die verschiedenen Vulkanisationsgrade aufnimmt, so erhält man eine Kurvenschar, wie sie in Fig. 1 ersichtlich ist. Es zeigt sich die bekannte geringere Dehnbarkeit bei höherem Schwefelgehalt. Wenn man bei bestimmten Spannungen einen Schnitt durch diese Kurvenschar führt, so erhält man eine Kurve für die Abhängigkeit der Dehnung vom Vulkanisationsgrad (Fig. 2). Man bemerkt deutlich die starke Abhängigkeit der Dehnbarkeit vom Schwefelgehalt unterhalb 4% und die verhältnismäßig geringe oberhalb 4% Schwefelgehalt. Bei größerer Belastung ist dieser Umkehrpunkt nicht mehr so ausgeprägt, die Kurve nimmt eine flachere Form an.

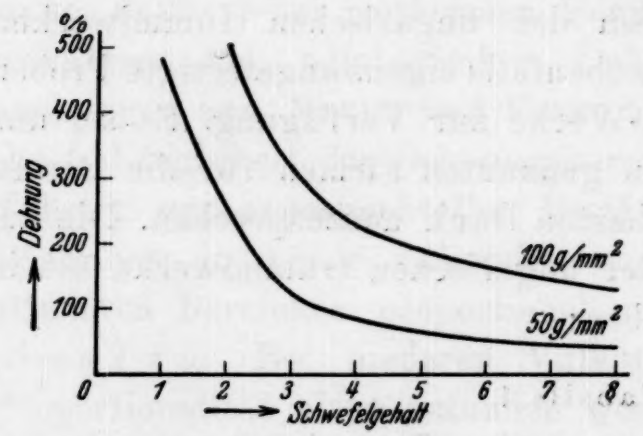


Fig. 2. Abhängigkeit der Dehnung vom Schwefelgehalt bei konstanter Spannung.

Die zeitliche Veränderung der belasteten Proben.

W. KIRSCH[5], der in einer sehr interessanten und eingehenden Arbeit isotherme Dehnungsversuche an schwach vulkanisiertem Kautschuk durchführte, berichtet, daß ein Satz gleichdimensio-

[5] W. KIRSCH, Diss. Berlin 1937.

nierter und verschieden belasteter Proben nach 50 Stunden Belastungszeit gegenüber der anfänglichen Dehnung eine Längenveränderung aufweist und daß man, wenn die perzentuelle Längenzunahme nach 50 Stunden in Abhängigkeit von der Belastung aufgetragen wird, eine Kurve mit zwei Maxima bei zwei verschiedenen Spannungen erhält. Die Längenänderung führt KIRSCH auf eine langsame Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Kristall und Schmelze im Kautschuk zurück. Wir haben nun unsere Vulkanisate 1 bis 5 einer 24stündigen Belastung bei Zimmertemperatur (21° C) ausgesetzt und dann ebenfalls die perzentuelle Längenzunahme in 24 Stunden gegen die angelegte Belastung aufgetragen. Die Kurvenschar, die sich für die verschiedenen Vulkanisationsgrade ergibt, zeigt Fig. 3. Man erkennt einmal ein Absinken der Maxima und ein Rücken der Maxima gegen höhere Spannungen bei stärkeren Vulkanisationsgraden, ferner ein Zusammenrücken der Maxima bei niedrigen Vulkanisationsstufen, so daß bei dem 1%igen Vulkanisat schließlich beide Maxima in einem hohen Maximum zusammenfallen. Da die Annahme bestand, daß das Zustandekommen der Maxima eine ähnliche Ursache hat wie das Auftreten der Maxima in der isothermen Spannungsdehnungskurve des Latex[6], nämlich durch das Einsetzen der Kristallisation und die dadurch hervorgerufene Verfestigung bedingt ist, wurden von den Punkten *A* und *B* in Fig. 3 Röntgenaufnahmen gemacht. Sie zeigten das erwartete Ergebnis, nämlich keine Kristallisation im Punkt *A* vor dem Maximum und ein Faserdiagramm im Punkt *B* nach dem Maximum.

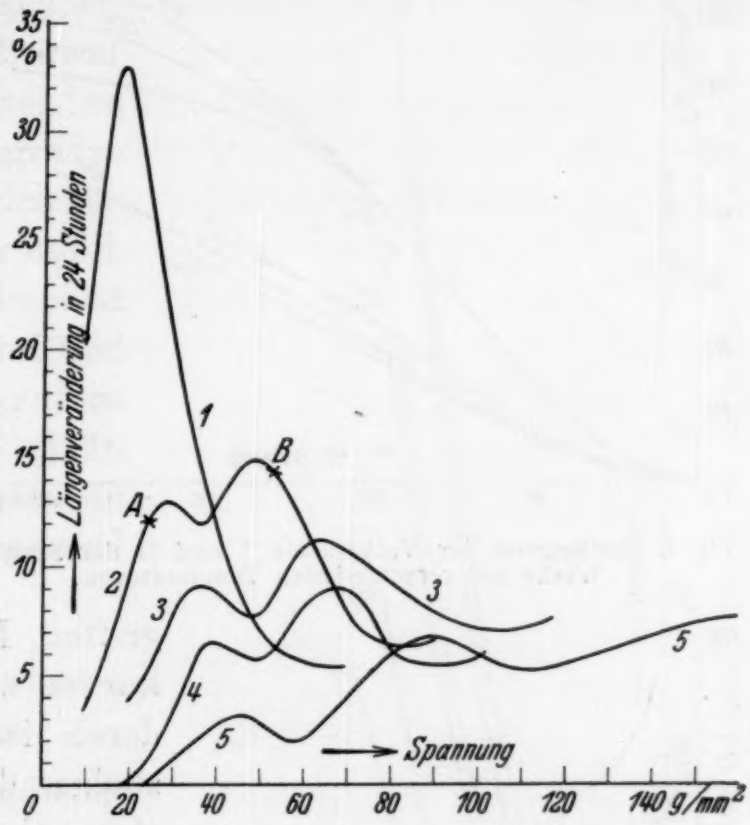


Fig. 3. Längenveränderung in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

---

[6] H. HINTENBERGER u. W. NEUMANN, Naturwiss. **26** (1938) 13.

Die Temperaturabhängigkeit der Spannungsdehnungskurve.

Für diese Untersuchungen wurden als Typen für ein schwächeres und ein stärkeres Vulkanisat die zwei Vulkanisationsproben der Semperit-Werke verwendet. Von den Temperaturen, die angewandt wurden, wurden der Übersichtlichkeit halber bei dem schwächeren Vulkanisat Untersuchungen bei 2°, 25° und 50° C, am stärkeren bei 1°, 40° und 90° C, herausgegriffen. Die Spannungsdehnungskurven wurden wie bei allen anderen isothermen Dehnungsversuchen durch verschiedene Belastung gleichdimensionierter Kautschukstreifen aufgenommen. Zur Temperaturkonstanthaltung wurde ein Luftthermostat verwendet.

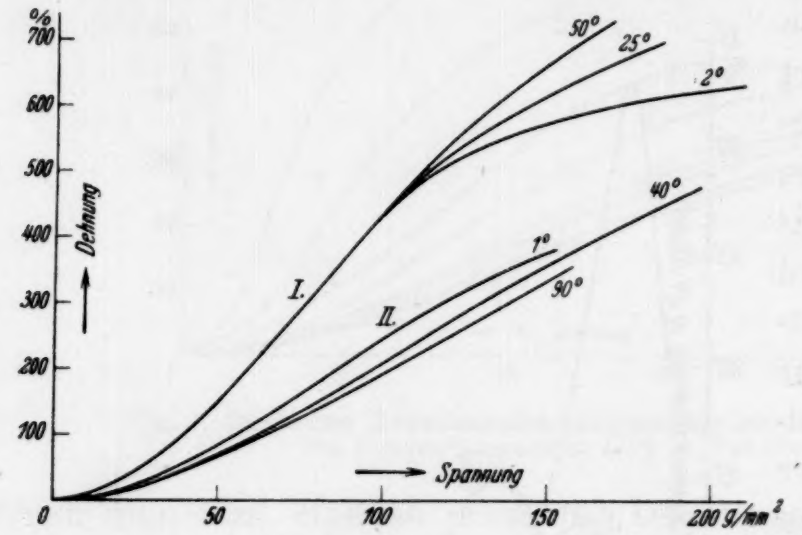


Fig. 4. Isothermen der Vulkanisate I und II der Semperit-Werke bei verschiedenen Temperaturen.

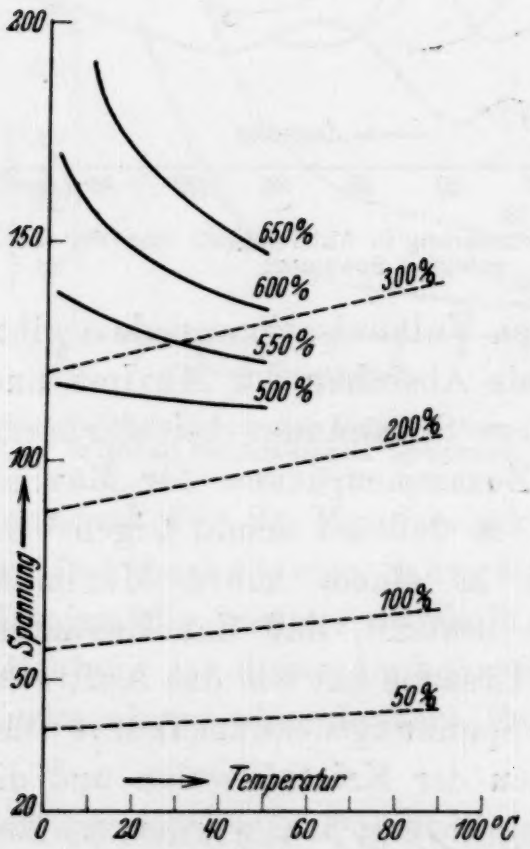


Fig. 5. Abhängigkeit der Spannung von der Temperatur bei konstanter Dehnung. (Die gestrichelten Geraden beziehen sich auf das Vulkanisat II, die ausgezogenen Kurven auf das Vulkanisat I der Semperit-Werke.)

Die Versuchsergebnisse zeigt Fig. 4. Während bei dem stärkeren Vulkanisat die Kurven bei höherer Temperatur tiefer liegen, d. h. die Spannung mit der Temperatur zunimmt, so zeigt sich beim schwächeren Vulkanisat, daß innerhalb eines weiten Dehnungsbereiches überhaupt kein nennenswerter Temperaturgang festzustellen ist und erst bei höheren Dehnungsgraden ein Aufspalten der einzelnen Isothermen in zum stärkeren Vulkanisat gerade in entgegengesetzter Richtung erfolgt. Besonders anschaulich werden die Verhältnisse,

wenn man die Temperatur gegen die Spannung aufträgt (Fig. 5), wobei sich bei dem stärkeren Vulkanisat die von der Theorie geforderte Proportionalität der Spannung mit der Temperatur ergibt. Beim schwächeren Vulkanisat zeigt sich, bei stärkeren Dehnungen, die umgekehrte Abhängigkeit, und zwar wird diese um so stärker, zu je höheren Dehnungsgraden man übergeht, eine Erscheinung, die sich unschwer durch die beim schwachen Vulkanisat einsetzende Kristallisation und die dadurch hervorgerufene Verfestigung erklären läßt. Weitere Untersuchungen an schwächeren Vulkanisaten sind noch im Gange.

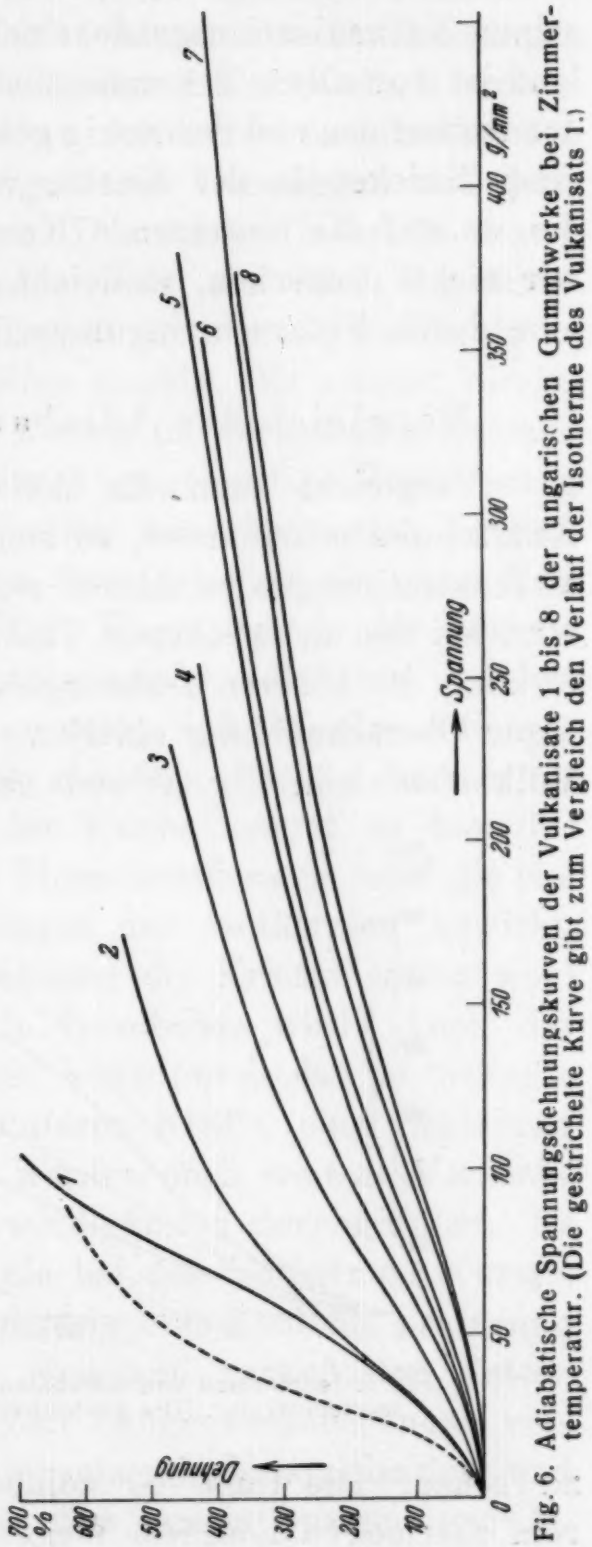


Fig. 6. Adiabatische Spannungsdehnungskurven der Vulkanisate 1 bis 8 der ungarischen Gummiwerke bei Zimmertemperatur. (Die gestrichelte Kurve gibt zum Vergleich den Verlauf der Isotherme des Vulkanisats 1.)

Die adiabatische Dehnung des Kautschuks.

Um eine wirklich adiabatische Dehnung durchzuführen, muß man Dehnungsgeschwindigkeiten wählen, bei denen eine Registrierung nur mehr auf kinematographischem Wege möglich ist. Die von uns verwendete Dehnungsapparatur beruhte, wie die ORNSTEINS, darauf, daß ein Kautschukband mittels einer Feder gezogen wird. Wenn auf der Feder und dem Kautschuk zwei Marken angebracht sind, so kann man, nach vorheriger Eichung der Feder, aus dem Abstand der Federmarken die auf den Kautschuk wirkende Kraft und aus dem Abstand der Kautschukmarken die Dehnung bestimmen. Die Registrierung des Dehnungsvorganges erfolgte durch Filmen mit einer 16 *mm*-Schmalfilmkamera. Der Film wurde dann projiziert und an der Projektions-

fläche durch Abmessen des Markenabstandes ausgewertet. Es wurde selbstverständlich immer die gleiche Dehnungsgeschwindigkeit angewandt. Die Dehnungsdauer war kleiner als 1 Sekunde. Die nach dieser Methode aufgenommenen Adiabaten ergeben für die einzelnen Vulkanisationsgrade eine Kurvenschar laut Fig. 6. Auffallend ist vor allem der wesentlich flachere Verlauf gegenüber dem der Isothermen und der wenig gekrümmte, fast lineare Anstieg. Von einer Knickstelle der Kurve, wie sie ORNSTEIN[7] beschreibt und die er auf die einsetzende Kristallisation zurückführt, konnten wir nichts bemerken, vielleicht handelt es sich bei ORNSTEIN um eine durch Federschwingungen hervorgerufene Täuschung.

Vergleich der Adiabaten mit den Isothermen.

Vergleicht man die Adiabaten und die Isothermen des Kautschuks miteinander, so sieht man, daß sie sich bei höheren Vulkanisationsgraden immer weiter voneinander entfernen, während bei den schwächeren Vulkanisaten nach anfänglicher Entfernung in höheren Dehnungsbereichen wieder Annäherung und sogar Überschneidung eintritt. Dies ist besonders deutlich beim Vulkanisat 1 in Fig. 6 und beim 2%igen Vulkanisat in Fig. 7

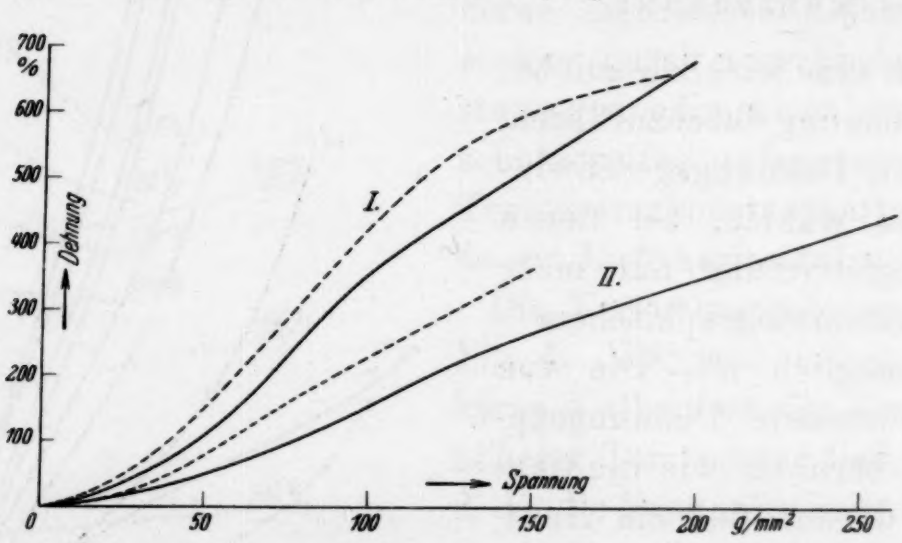


Fig. 7. Isothermen und Adiabaten der Vulkanisate I und II bei Zimmertemperatur. (Die gestrichelten Kurven sind die Isothermen.)

zu sehen. Die Lage der adiabatischen Kurven kann man auf rein thermodynamischem Wege nicht erklären. Obwohl die Adiabate, wenn man die Kautschukelastizität als statistischen Effekt auffaßt, analog den Verhältnissen bei einem Gas, in der beobachteten Weise unterhalb der Isotherme liegen muß, so ist der wirklich beobachtete Effekt doch viel zu groß, als daß man ihn

[7] l. c.

auf diese Weise erklären könnte. Der Kautschuk müßte bei der adiabatischen Dehnung Temperaturen annehmen (über 100° C), die schlechthin unmöglich sind. Außerdem müßte bei den schwachen Vulkanisaten, bei denen, wie aus den Spannungstemperaturkurven ersichtlich ist, der statistische Effekt hinter den Erscheinungen der Kristallisation und der intermolekularen Kräfte stark zurücktritt, auch der Unterschied zwischen Adiabaten und Isothermen verschwinden oder sich nur bei größeren Dehnungen und dann im entgegengesetzten Sinne äußern. Der starke Unterschied zwischen Adiabate und Isotherme kann also nur darin begründet sein, daß die Dehnungsgeschwindigkeit eine maßgebende Rolle auf die Streckung der Molekülketten ausübt. Es scheint direkt, als ob bei rascher Dehnung noch Ketten im verknäulten Zustand mitgerissen würden, die dann durch gegenseitige Behinderung dasselbe wie eine höhere Vulkanisation bewirken, eine Vorstellung, die sich in die Überlegungen DOSTALS[8] über die quasi Vernetzung durch Viscosität gut einfügt. Wenn man in der Kurvenschar der verschiedenen Vulkanisationsgrade Adiabaten und Isothermen betrachtet, so erkennt man auch, daß sich eine Adiabate des niederen Vulkanisationsgrades meistens der Isotherme des höheren nähert. Im oberen Teil der Kurve kommt es dann bei den schwächeren Vulkanisaten zu Überschneidungen, weil die einsetzende Kristallisation ein Abbiegen der Isothermen bewirkt, während bei der adiabatischen Dehnung die Kristallisation wohl nach höheren Dehnungsgraden hin verschoben wird. Auch der fast lineare Verlauf der Adiabaten kann durch das so bedingte lange Nachwirken der intermolekularen Kräfte eine Erklärung finden. Zur genauen Aufklärung werden noch weitere Versuche mit verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Es ist auch durchaus möglich, daß die bei den isothermen Kurven beobachtete zeitliche Längenveränderung eine ähnliche Erklärung findet. Durch das Aufgehen der einzelnen verknäulten Ketten können dann noch im Laufe der Zeit Längenveränderungen vorkommen, die durch eine vorher einsetzende Kristallisation und die dadurch bedingte Verfestigung des ganzen Systems verhindert werden können. Dadurch läßt sich das Zustandekommen von Maxima zwanglos erklären. Auf keinen Fall dürfte es sich dabei um wirkliche Fließerscheinungen handeln, da die verbliebene irreversible Dehnung in keinem Verhältnis zur Längenveränderung

[8] H. DOSTAL, Öst. Chem.-Ztg. im Druck.

steht. Bei höheren Vulkanisationsgraden rücken die Maxima infolge der später einsetzenden Kristallisation zu höheren Spannungen, während gleichzeitig die ganze Erscheinung infolge der kürzeren zur Verfügung stehenden Ketten weniger ausgeprägt ist.

Zusammenfassung.

I. Isotherme Dehnungsspannungskurven an Vulkanisaten bekannter Zusammensetzung wurden aufgenommen und die Abhängigkeit der Dehnbarkeit vom Schwefelgehalt gezeigt.

II. Die zeitliche Längenveränderung verschieden belasteter gleichdimensionierter Kautschukproben wurde bei verschiedenen Vulkanisationsgraden bestimmt.

III. Die Temperaturabhängigkeit der Spannung wurde an einem chemisch genau definierten starken und schwachen Vulkanisat gemessen.

IV. Mittels einer Dehnungsvorrichtung wurden adiabatische Dehnungsspannungskurven von Vulkanisaten bekannter Zusammensetzung aufgenommen.

V. Die isothermen und adiabatischen Messungen werden miteinander verglichen und die Ergebnisse diskutiert.

Herrn Prof. MARK danken wir bestens für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und für manche wertvolle Ratschläge.

Ebenso gilt unser Dank Herrn Generaldirektor MESSNER von den Semperit-Werken, der uns bei Beschaffung der Kautschukproben in weitgehendster Weise entgegenkam.

Die Darstellung von neutralem Zinkcarbonat $ZnCO_3$

(Aktive Oxyde)

(112. Mitteilung[1])

Von

G. F. Hüttig, A. Zörner und O. Hnevkovsky

Institut für anorg. und analyt. Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag

(Eingegangen am 26. 3. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 6. 1938)

Für die Darstellung von neutralem Zinkcarbonat ($ZnCO_3$, als Mineral „Smithsonit“ oder „Zinkspat“ genannt) gibt die ältere Literatur zahlreiche Vorschriften[2]. Trotzdem schlugen neuere, von verschiedenen Seiten angestellte Bemühungen, zu einem solchen Präparat zu gelangen, fehl[3]. So gibt auch G. Natta[4] an: Ein Präparat, „das man aus Niederschlägen mit Hilfe von Carbonaten, alkalischen Bicarbonaten, der Lösungen an sich löslicher Zinksalze erhält, bleibt als Resultat stets ein basisches Zinkcarbonat, während Smithsonit ein neutrales Zinkcarbonat darstellt“. Auch zahlreiche in unserem Institut ausgeführte Versuche, bei denen verschiedene Bodenkörper, wie basisches Zinkcarbonat, Zinkhydroxyd und Zinkoxalat unter sehr verschiedenen Bedingungen im Autoklaven bei erhöhten Temperaturen hohen Kohlendioxyddrucken ausgesetzt wurden, ergaben gleichfalls nur sehr unvollständige Umwandlungen in neutrales Zinkcarbonat; hier dürfte sich der Mißerfolg dadurch erklären, daß sich die Oberfläche des Bodenkörpers mit einer Schutzschichte von $ZnCO_3$ überzieht, welche eine weitere Umwandlung des Kernes verhindert.

Die derzeit als unrichtig oder zumindest als unreproduzier-

---

[1] 111. Mittlg.: Vortrag auf dem X. Internationalen Kongreß für Chemie in Rom 1938. — 108. Mittlg: G. F. Hüttig u. E. R. Kürschner, Kolloid.-Z. 81 (1937) 40.

[2] Vgl. die Zusammenstellung in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System Nr. 32 „Zink“, Leipzig-Berlin 1924; S. 250.

[3] W. A. Roth u. P. Chall, Z. Elektrochem. **34** (1928) 193. — G. F. Hüttig, A. Meller u. E. Lehmann, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 1.

[4] G. Natta, Deutsche Patentanmeldung Kl. 12 o. Nr. 29.478 vom 31. 10. 1928.

bar geltenden Arbeitsvorschriften gründen sich durchwegs auf ein schon von H. Rose[5] angewendetes Verfahren und bestehen in der Ausfällung einer wäßrigen Zinksalzlösung mit einem Alkalibicarbonat und einer zweckentsprechenden Nachbehandlung. Eine eingehendere systematische Prüfung dieser Vorschriften hat nun ergeben, daß sie keineswegs falsch sind, daß aber der Erfolg an die Einhaltung sehr streng definierter, in den bisherigen Angaben meist nicht ausreichend bezeichneter Umstände geknüpft ist; die Möglichkeit, auf einem solchen Wege zu künstlichem Smithsonit zu gelangen, wurde auch durch die geologischen Annahmen über die Smithsonitbildung in der Natur gestützt, denen zufolge sich der in den Galmeilagerstätten vorkommende Zinkspat gleichfalls direkt aus wäßrigen Lösungen bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur gebildet haben soll.

Als *allgemeine* Richtlinien zur Darstellung des neutralen Zinkcarbonates müssen die folgenden gelten: Die Fällungstemperatur muß möglichst tief und die Konzentration der Ausgangslösungen darf nicht zu gering sein. Der Alterungsprozeß des primär gefällten, wohl noch vorwiegend amorphen Zinkcarbonates muß unter der Mutterlauge zunächst bei tiefen Temperaturen (!), also *möglichst langsam* vor sich gehen. Bringt man das System auf erhöhte Temperaturen (z. B. Zimmertemperatur), bevor noch halbwegs geordnete und größere Kristallaggregate vorliegen, so wird entsprechend dem höheren Kohlendioxyddruck, den ein solcher Zustand besitzt, ein teilweiser Austritt von CO_2 bewirkt und das Endprodukt wird in mehr oder minder weitgehend hydrolysierter Form erhalten.

Die folgende Arbeitsweise führt zum Ziel: Zu 700 cm^3 einer auf 3° abgekühlten $\frac{1}{10}$-molaren Zinksulfatlösung werden 300 cm^3 einer mit CO_2 gesättigten und in der gleichen Weise gekühlten $n/1$-Kalibicarbonatlösung unter Rühren zugegeben. Die ersten 3 bis 4 Tage wird die Temperatur unter 10° gehalten und dann (etwa weitere 2 bis 3 Tage) bei etwa 20°, bis der anfänglich voluminöse Niederschlag sich in einen feinkristallinen Bodensatz verwandelt hat. Hierauf wird mehrmals mit Wasser dekantiert (die in der überstehenden Flüssigkeit schwimmenden Flocken sind hiebei zu entfernen) und dann auf dem Filter zur Sulfatfreiheit gewaschen. Schließlich wird das Präparat bei Zimmertemperatur oder bei 130° getrocknet.

[5] H. Rose, Pogg. Ann. 85 (1852) 107.

Die Analyse eines nach dieser Vorschrift hergestellten Präparates (direkte Bestimmung von ZnO und CO_2, das Wasser aus der Differenz gegen 100) ergab für den lufttrockenen Zustand 62·32% ZnO, 33·72% CO_2 und 3·91% H_2O und nach einer Trocknung bei 130° 64·03% ZnO, 33·65% CO_2 und 2·32% H_2O (also entsprechend 95·87% $ZnCO_3$, 1·81% ZnO und 2·32% H_2O). Wie sehr sich geringfügige Änderungen in den Darstellungsvorschriften in der Zusammensetzung des resultierenden Präparates, insbesondere auch in dem Verhältnis CO_2:ZnO auswirken können, mögen folgende Beispiele zeigen: *a)* Der bei 3° gefällte Niederschlag wurde sofort filtriert und analysiert: 70·48% ZnO, 15·38% CO_2, 13·78% H_2O. *b)* Der bei 3° gefällte Niederschlag wurde die folgenden 120 Stunden bei 10° und dann weitere 5 Stunden bei 50° unter der Mutterlauge belassen: 67·92% ZnO, 23·67% CO_2, 8·41% H_2O. *c)* Der bei 20° gefällte Niederschlag stand bei dieser Temperatur 14 Tage lang unter der Mutterlauge: 64·46% ZnO, 29·46% CO_2 und 6·08% H_2O. *d)* Der bei 3° gefällte Niederschlag wurde 8 Stunden bei 10° und dann eine Woche bei Zimmertemperatur gehalten: 63·65% ZnO, 31·14% CO_2 und 5·21% H_2O. Im Hinblick auf die Angaben von K. Kraut[6] teilen wir mit, daß wir bei unseren Arbeiten einer Verbindung von der Zusammensetzung $ZnCO_3 \cdot 1\,H_2O$ nicht begegnet sind.

Wurde das nach der Vorschrift erhaltene Präparat 1 Stunde bei 100° und hierauf eine weitere Stunde bei 140° im Autoklaven unter einem CO_2-Druck von etwa 10 Atm. gehalten, so resultierte ein Präparat mit 64·18% ZnO. Wurde das nach der Vorschrift hergestellte Präparat 1 Stunde bei 150° und hierauf eine weitere Stunde bei 200° im Autoklaven unter einem CO_2-Druck von etwa 10 Atm. gehalten, so resultierte ein Präparat mit 65·35% ZnO und 33·47% CO_2; rechnet man den Rest als Wasser, so entspricht dies 95·36% $ZnCO_3$, 3·46% ZnO und 1·18% H_2O.

Zwecks Identifizierung des nach der obigen Darstellungsvorschrift resultierenden Produktes hat O. Hnevkovsky die röntgenographischen Pulveraufnahmen von folgenden 5 Präparaten aufgenommen und ausgewertet: 1. Natürlicher Smithsonit aus Santander[7] (Analyse: 64·24% ZnO, 35·05% CO_2, 0·34% CaO, 0·22% Fe_2O_3, 0·12% SiO_2). 2. Das nach der obigen Vorschrift bei 130° hergestellte Zinkcarbonat, nachdem dieses etwa 1 Jahr lang in

[6] K. Kraut, Z. anorg. allg. Chem. **13** (1897) 11.

[7] Über die Zerfallskinetik dieses Minerals vgl. 54. Mittlg.: G. F. Hüttig, A. Meller u. E. Lehmann, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 3.

Tabelle 1.

1. Smithsonit aus Santander $2\varrho = 0{\cdot}47\ mm$ 45 kV, 10 mA, 9^h					2. Künstlicher $ZnCO_3$ gealt. $2\varrho = 0{\cdot}41\ mm$ 52 kV, 10 mA, 16^h			
2a (beob.)	Intensität	Hadding-Korr.	2d (ber.)	Indices	2a (beob.)	Intensität	Hadding-Korr.	2d (ber.)
25·4	st	0·45	24·95	110 α	25·4	st	0·39	25·01
29·8	s	0·44	29·36					
32·7	sst	0·44	32·26	211 α	32·8	sst	0·38	32·42
39·0	m	0·43	38·57	$1\bar{1}0$ α	39·0	m	0·37	38·63
43·1	s	0·41	42·69		43·2	m	0·36	42·84
47·0	s	0·40	46·60	200 α	47·0	m	0·35	46·65
48·7	ss	0·39	48·31					
51·9	ss	0·38	51·52	220 α	51·8	s	0·33	51·47
54·2	sst	0·37	53·83	$\left.\begin{matrix}321\\332\end{matrix}\right\}\alpha$	54·2	sst	0·33	53·87
62·7	s	0·36	62·34	$2\bar{1}1$ α	62·7	m	0·31	62·39
66·7	s	0·33	66·37	310 α	66·7	m	0·29	66·41
68·9	ss	0·32	68·58	422 α	68·8	ss	0·28	68·52
70·6	ss	0·31	70·29	$2\bar{1}\bar{1}$ α	70·6	m	0·27	70·33
					76·6	s	0·25	76·35
					80·0	ss	0·24	79·76
81·8	ss	0·27	81·53	330 α	81·7	s	0·24	81·46
					83·3	ss	0·23	83·07
89·2	ss	0·24	88·96	$3\bar{1}0$ α	89·1	s	0·21	88·89
92·6	ss	0·24	92·36	$32\bar{1}$ α	92·6	m	0·21	92·39
					94·3	s	0·22	94·08
					96·4	ss	0·23	96·17
					105·4	s	0·26	105·14
					107·3	s	0·26	107·04

3. Künstl. $ZnCO_3$ ungealt. $2\varrho = 0{\cdot}52\ mm$ 52 kV, 10 mA, 26h			
2a (beob.)	Intensität	Hadding-Korr.	2d (ber.)
25·2	st	0·50	24·70
32·7	sst	0·49	32·21
38·8	m	0·47	38·33
42·7	m	0·46	42·24
46·6	m	0·45	46·15
51·5	s	0·43	51·07
54·1	sst	0·42	53·68
62·3	m	0·39	61·91
66·6	m	0·37	66·23
70·0	m	0·36	69·64
76·2	ss	0·33	75·87
88·6	ss	0·27	88·33
92·3	s	0·27	92·03
94·0	ss	0·28	93·72
105·0	ss	0·33	104·67
106·9	ss	0·34	106·56

4. Bas. $ZnCO_3$ n. Wöhler $2\varrho = 0{\cdot}35\ mm$ 52 kV, 10 mA, 16h			
2a (beobacht.)	Intensität	Hadding-Korr.	2d (ber.)
20·8	sst	0·34	20·46
27·6	sst	0·34	27·26
33·2	m	0·33	31·87
34·9	ss	0·32	34·58
36·9	m	0·32	36·58
40·0	m	0·31	39·69
41·2	m	0·31	40·89
42·6	m	0·31	42·29
46·9	s	0·30	46·60
48·0	s	0·29	47·71
49·4	s	0·29	49·11
53·0	m	0·28	52·72
57·0	m	0·27	56·73
58·2	m	0·27	57·93
60·6	m	0·26	60·34
63·8	ss	0·25	63·55
66·7	s	0·25	66·45
68·0	s	0·24	67·76
69·5	s	0·24	69·26
72·6	s	0·23	72·37
81·2	s	0·21	80·99

5. Bas. Zinkcarb. Merck $2\varrho = 0{\cdot}47\ mm$ 52 kV, 10 mA, 25h			
2a (beobacht.)	Intensität	Hadding-Korr.	2d (ber.)
28·1	st	0·44	27·66
33·2	m	0·43	32·77
36·5	m	0·43	36·07
42·7	s	0·41	42·29
47·9	ss	0·39	47·51
54·0	ss	0·37	53·63
60·2	m	0·35	59·85

Tabelle 1 (Fortsetzung).

1. Smithsonit aus Santander $2\varrho = 7{\cdot}47\ mm$ 45 kV, 10 mA, 9^h					2. Künstlicher $ZnCO_3$ gealt. $2\varrho = 0{\cdot}41\ mm$ 52 kV, 10 mA, 16^h			
2a (beob.)	Intensität	Hadding-Korr.	2d (ber.)	Indices	2a (beob.)	Intensität	Hadding-Korr.	2d (ber.)
					109·4	ss	0·27	109·13
115·1	m	0·34	114·76	$32\bar{1}\ \alpha$	115·1	st	0·29	114·81
					118·8	s	0·30	118·50
					121·0	s	0·31	120·69
					123·2	s	0·32	122·88
					130·1	s	0·34	129·76
					136·8	s	0·35	136·45

einem verschlossenen Gefäß alterte. 3. Das gleiche Präparat sofort nach seiner Herstellung. 4. Ein nach der Vorschrift von F. Wöhler[8] hergestelltes, sehr gut kristallisierendes basisches Zinkcarbonat, für welches die Zusammensetzung $5\,ZnO \cdot 2\,CO_2\,4\,H_2O$ angegeben wird. 5. Das käufliche „Zinkcarbonat, Merck, purum", dessen Analyse einer Zusammensetzung $5\,ZnO \cdot 2\,CO_2 \cdot 4\,H_2O$ entsprach[9].

Die *Ergebnisse* der Röntgenaufnahmen sind in der Tabelle 1 (s. Seite 34—37) mitgeteilt. Hierin werden die Präparate mit der gleichen Numerierung bezeichnet, wie sie voranstehend angegeben sind. Über die zu dem gleichen Präparat gehörenden Kolonnen ist die Stäbchendicke ($= 2\varrho\,mm$), die Spannung (KV), die Stromstärke (mA) und die Dauer der Aufnahme (h) angegeben; der Durchmesser der Kamera betrug bei allen Aufnahmen 57·3 *mm*. Bei allen Aufnahmen wurde Kupferstrahlung mit Nickelfilter verwendet; vor dem Film befand sich eine 0·045 *mm* starke Aluminiumfolie. In der Tabelle bedeutet ferner $2a\,mm$ den tatsächlich gemessenen Abstand zweier zusammengehöriger Interferenzlinien und $2d\,mm$ den daraus nach Anbringung der Hadding-Korrektur berechneten Abstand. Bei der Angabe über die Inten-

[8] F. Wöhler, Pogg. Ann. **28** (1833) 615.

[9] 44. Mittlg.: G. F. Hüttig u. B. Steiner, Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931) 149.

3. Künstl. $ZnCO_3$ ungealt. $2\varrho = 0{\cdot}52\,mm$ 52 kV, 10 mA, 26^h				4. Bas. $ZnCO_3$ n. Wöhler $2\varrho = 0{\cdot}35\,mm$ 52 kV, 10 mA, 16^h				5. Bas. Zinkcarb. Merck $2\varrho = 0{\cdot}47\,mm$ 52 kV, 10 mA, 25^h			
2 a (beob.)	Intensität	Hadding-Korr.	2 d (ber.)	2 a (beobacht.)	Intensität	Hadding-Korr.	2 d (ber.)	2 a (beobacht.)	Intensität	Hadding-Korr.	2 d (ber.)
				82·3	s	0·20	82·10				
114·3	m	0·37	113·93								
				89·2	s	0·18	89·02				
				92·7	m	0·18	92·52				
136·6	ss	0·45	136·15								

sität der Linien bedeutet sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach und ss = sehr schwach.

Wir entnehmen der Tabelle 1 folgendes: Unser während eines Jahres gealtertes *Zinkcarbonat-Präparat* (Präparat 2) zeigt auch mit großer Präzision gemessen, die *dem Smithsonit identischen Linien.* Die 15 intensivsten Linien zeigen eine Übereinstimmung innerhalb etwa $\pm 0{\cdot}08\,mm$, meist sind die Differenzen wesentlich geringer. Einige schwache und sehr schwache Linien, welche für das Präparat 2, aber nicht für den Smithsonit, registriert sind, lassen sich aus der längeren Expositionszeit bei dem Präparat 2 erklären. Diese Erklärung steht auch im Einklang mit der geringeren Intensität, welche die höheren Linien des Smithsonits vergleichsweise haben. Ebenso muß man bei den zwei schwachen Linien (2 d = 29·36 und 48·31), welche nur der Smithsonit besitzt, daran erinnern, daß dieses Mineral etwa 0·7 % Fremdbestandteile enthält.

Auch unser frisch hergestelltes Zinkcarbonat (Präparat 3) zeigt in den Linien die gleiche Lage und die gleiche relative Intensität wie der natürliche Smithsonit. Indessen kann hier nicht übersehen werden, daß sie im ersten Fall meist um einen kleinen, den experimentellen Fehler etwas überschreitenden Betrag an den Durchstoßpunkt des Primärstrahles näher liegen, und dies

Tabelle 2.

2a beob.	Intensität	2d korr.	2d berechnet	Indices
		Präparat 6: $2\rho = 0{\cdot}47$ *mm*.		
25·1	st	24·65	24·544	110 α
32·7	sst br	32·27	33·030	222 α
			31·402	211 α
39·8	m	39·38	38·276	$1\bar{1}0$ α
42·9	m	42·49	42·012	210 α
46·7	m	46·30	45·998	200 α
51·7	s	51·32	51·014	332 α
			51·922	322 α
54·0	st	53·63	54·076	$21\bar{1}$ α
62·2	m	61·86		
67·4	m	67·07	66·024	432 α
68·7	ss	68·38		
70·0	m	69·68	69·200	$2\bar{1}1$ α
79·7	s	79·42	79·228	411 α
			79·234	330 α
81·3	m	81·03	81·046	$2\bar{2}0$ α
83·1	ss	82·84		
88·7	s	88·46	87·148	$30\bar{1}$ α
92·2	m	91·96		
93·8	s	93·55		
104·7	ss	104·41		
106·7	s	106·40		
114·5	m	114·17		
118·3	ss	117·95		
120·4	ss	120·05		
122·6	s	122·24		
129·6	s	129·22		
136·3	m	135·90		
		Präparat 7: $2\rho = 0{\cdot}411$ *mm*.		
25·1	st	24·71	24·544	110 α
32·9	sst br	32·52	33·030	222 α
			31·402	211 α
39·8	m	38·53	38·276	$1\bar{1}0$ α
43·0	m	43·64	42·012	210 α
46·9	m	46·55	45·998	200 α
51·7	s	51·37	51·014	332 α
			51·922	321 α
54·0	st	53·67	54·076	$21\bar{1}$ α
62·3	ss	62·00		
66·6	ss	66·31	66·024	432 α
69·7	ss	69·41	69·200	$2\bar{1}1$ α

Tabelle 2 (Fortsetzung).

2a beob.	Intensität	2d korr.	2d berechnet	Indices
		Präparat 8: $2p = 0{\cdot}529\,mm$.		
25·1	st	24·60	24·544	110 α
32·6	sst br	32·11	33·030	222 α
			31·402	211 α
38·6	m	38·13	38·276	$1\bar{1}0$ α
42·7	s	42·24	42·012	210 α
46·7	s	46·25	45·998	200 α
51·6	s	51·17	51·014	332 α
			51·922	321 α
54·0	sst	53·58	54·076	$21\bar{1}$ α
62·2	s	61·81		
66·5	s	66·13	66·024	432 α
69·9	s	69·54	69·200	$21\bar{1}$ α

um so mehr, je höher der Betrag für 2d ist. Das frisch hergestellte Zinkcarbonat verhält sich also so, als ob bei seiner Aufnahme der Kameradurchmesser um 0,4 *mm* im Vergleich zu den vorigen Aufnahmen kürzer gewesen wäre, was aber tatsächlich nicht in Betracht kommt, oder als ob die Gitterabstände um 0,64 % gedehnt wären. Schließlich sieht man, daß die beiden von uns untersuchten basischen Zinkcarbonate (Präparate 4 und 5) ein von dem Smithsonit völlig verschiedenes Debyeogramm besitzen. Somit kommt auch irgend eine Identität mit unseren künstlichen Präparaten nicht in Frage.

Anschließend an diese Ergebnisse wurden die folgenden Präparate hergestellt:

Das Präparat 6 wurde, so wie auf S. 32 angegeben ist, hergestellt, jedoch wurde geimpft, indem 4 Stunden nach der Fällung etwa $^1/_2\,g$ vom Präparat Nr. 2 zugesetzt wurde. (Das Volumen der Flüssigkeit betrug etwa 1 *l*.)

Das Präparat 7 wurde auf die gleiche Weise hergestellt, wie auf S. 32 angegeben ist, nur mit dem Unterschied, daß alle Vorgänge in einem allseitig verschlossenen Gefäße stattfanden.

Das Präparat 8 wurde wie das Präparat 3 hergestellt, nur daß die Untersuchung sofort nach seiner Herstellung erfolgte.

Die Röntgenaufnahmen der Präparate 6, 7 und 8 sind in der Tabelle 2 in der gleichen Weise wie in Tabelle 1 wiedergegeben. Es bedeuten hier lediglich (abweichend von Tabelle 1) die für

$2d$ angegebene Werte diejenigen, wie sie sich aus den Angaben von V. M. GOLDSCHMIDT und H. HAUPTMANN[10] berechnen.

Bei den Präparaten 6, 7 und 8 wurden folgende Beobachtungen gemacht: Der Vergleich der Präparate 6 und 8 zeigt, daß weder im Aussehen noch in dem Röntgenogramm Unterschiede bestehen. Die Ergebnisse sind in der gleichen Weise wie in Tabelle 1 in der Tabelle 2 wiedergegeben. Einen grundlegenden Unterschied zeigt das Präparat 7. Man kann bei diesem feststellen, daß der Niederschlag sich wesentlich rascher auf ein kleineres Volumen absetzt als die beiden übrigen Präparate. Die Röntgenaufnahme (ohne Drehung des Stäbchens) zeigt im Gegensatz zu den beiden übrigen Präparaten deutlich LAUE-Effekte. Dieses Präparat ist demnach vergleichsweise besser kristallisiert. Die Röntgenaufnahmen sind mit großer Genauigkeit ausgeführt worden. Es ergibt sich *in allen Fällen* eine vollkommene Identität mit dem Smithsonit. Mit den üblichen analytischen Methoden untersucht, ist in diesen Präparaten außer den Komponenten $ZnO \cdot CO_2$ und geringen Mengen H_2O keine andere Komponente nachweisbar.

*

Es wurden überdies die folgenden Präparate hergestellt:

Präparat 9: 10 cm^3 einer konzentrierten Zinkchloridlösung wurden im Einschmelzrohr mit festem CO_2 eingefroren. Darüber wurde festes Kaliumbicarbonat in vierfachem Überschuß und 10 cm^3 H_2O gegeben. Dazu wurden einige Stücke festen CO_2 gefügt und unter Kühlung das Rohr geschlossen und bei Zimmertemperatur gehalten, bis der Inhalt aufgetaut war. Dann wurde das Rohr 2 Stunden bei 130° gehalten. Analyse: CO_2 34·50%, ZnO 64·76%, Rest (H_2O) 0·74%. (Für $ZnCO_3$ berechnet: CO_2 35·09%, ZnO 64·91%).

Präparat 10: 10 cm^3 einer Zinkchloridlösung wurden bei Zimmertemperatur mit dem vierfachen Überschuß einer Kaliumbicarbonatlösung im Einschmelzrohr gefällt. Hierauf wurde dieses geschlossen und 2 Stunden bei 130° gehalten. Analyse: ZnO 68·92%, CO_2 nicht bestimmt. Es liegt wahrscheinlich ein Gemisch von basischem und neutralem Carbonat vor.

Das Präparat 11 wurde wie das Präparat 9 hergestellt, jedoch nur bei 50° 2 Stunden im Wasserbad gehalten. Der Bodenkörper bildet 2 Schichten, eine dichte unten und eine lockere oben. Analyse, obere Schicht: ZnO 64·18%, CO_2 32·83%; untere

[10] V. M. GOLDSCHMIDT und H. HAUPTMANN. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1932**, 53.

Schicht: ZnO 63·22%, CO_2 31·36%. Dieses Präparat enthält noch reichlich Wasser.

Präparat 12: 1·5 *g* $ZnCl_2$ in 5 cm^3 H_2O, 3 *g* $KHCO_3$ in 10 cm^3 H_2O wurden mit wenig festem CO_2 im starkwandigen Rohr eingeschmolzen, 72 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Nach 24 Stunden trat Zusammenfallen des Niederschlages ein. Analyse: ZnO 62·25%, CO_2 33·27%.

Präparat 13: Hergestellt wie Präparat 12, jedoch wurde es nach dem Einschmelzen 2 Stunden auf 125° gehalten. Analyse: ZnO 64·64%, CO_2 34·48%.

Das Präparat 14 wurde wie das Präparat 12 hergestellt, es wurde jedoch sofort nach dem Einschmelzen in den Röhrenofen gebracht und 2 Stunden bei 230° gehalten. Analyse: ZnO 81·96%, CO_2 11·31%. Starke Zersetzung.

Man sieht aus diesen Versuchsergebnissen, daß zur Herstellung des neutralen Zinkcarbonates $ZnCO_3$ zwei Wege möglich sind. Bei beiden Wegen muß die Fällung bei Tiefkühlung erfolgen. Nach der *einen* Methode ist das Altern ohne Kohlendioxyddruck bei niedriger, allmählich steigender Temperatur während längerer Zeit vorzunehmen. Hier gilt die auf S. 32 gegebene Arbeitsvorschrift. Die *zweite* Methode nimmt das Altern unter CO_2-Druck bei mäßiger Temperatur in ganz kurzer Zeit vor. Maßgebend hiefür sind die Darstellungsbedingungen und Ergebnisse des Versuches 9. Man sieht, daß diese Methode nicht nur rascher arbeitet, sondern auch daß die Analysenergebnisse sich den theoretisch geforderten Werten weitgehend nähern.

Es wurde auch eine Anzahl basischer Zinkcarbonate röntgenographisch untersucht. Es möge genügen, die folgenden Ergebnisse festzuhalten: Untersucht wurde das als basisches Zinkcarbonat Merck purum käufliche Produkt von der Zusammensetzung $5\,ZnO \cdot 2\,CO_2 \cdot 4\,H_2O$ und das von uns nach der Vorschrift von F. WÖHLER[8] hergestellte kristallisierte basische Zinkcarbonat. Auf Grund der Analyse hat das letztere die Zusammensetzung $5\,ZnO \cdot 2\,CO_2 \cdot 4\,H_2O$. Von beiden Präparaten kann mit Sicherheit angegeben werden, daß sie ein charakteristisches Kristallgitter von geringer Symmetrie haben und daß röntgenographisch kein ZnO und kein neutrales Zinkcarbonat $ZnCO_3$ in ihnen nachweisbar ist. Auffallend ist es, daß eine Identität zwischen dem MERCKschen Präparat und dem nach WÖHLER hergestellten trotz der nahezu übereinstimmenden Analyse nicht mit aller Sicherheit festgestellt werden konnte.

Über die Ausbreitung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf festen Oberflächen

Von

R. Herzog

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. 4. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 4. 1938)

Vor einigen Jahren fanden Kirchner[1], Taylor-Jones[2], Trillat[3] sowie Finch, Quarrell und Wilman[4] bei Strukturuntersuchungen von vielen Metallen, sowie von Cellulose mittels Elektronenbeugung das Auftreten zusätzlicher Beugungsringe, die bei den Untersuchungen durch Röntgenstrahlen fehlten. Mark, Motz und Trillat[5] sowie Trillat und Motz[6, 7] konnten zeigen, daß diese Ringe von oberflächlichen Verunreinigungen herrühren, die vermutlich fettartiger Natur sind. Trillat[3] machte die Beobachtung, daß Folien, die unmittelbar nach der Herstellung rein waren, nach Ablauf einiger Stunden, Tage, ja Wochen, die zusätzlichen Ringe zeigten. Dies legt die Frage nahe: Wie kommen die Verunreinigungen auf die Folie? Folgende drei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten bestehen hierfür: Erstens ist es möglich, daß die Verunreinigung schon bei der Herstellung auf die Folie gebracht wurde, jedoch flüssig oder amorph war und erst im Lauf der Zeit kristallisierte. Zweitens können sich Fettdämpfe aus der Luft auf die Folien niederschlagen, und dort eine nur wenige Moleküle starke kristallinische Schichte bilden, die Anlaß zum Auftreten der zusätzlichen Beugungsringe gibt. Drittens ist es möglich, daß die Verunreinigungen

[1] F. Kirchner, Naturwiss. **22** (1931) 463; Erg. Exakt. Naturwiss. 11 (1932) 64.

[2] F. Taylor-Jones, Philos. Mag., **16** (1933) 793, 953; **18** (1934) 291.

[3] J. J. Trillat, Extr. d. Comptes rendus du 13. Congr. Chimie Industr. 24. Sept. 1933; C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 1025.

[4] G. I. Finch, A. G. Quarrell and H. Wilman, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 1051.

[5] H. Mark, H. Motz und J. J. Trillat, Naturwiss. **20** (1935) 319.

[6] J. J. Trillat et H. Motz, C. R. Acad. Sci. Paris **200** (1935) 1466.

[7] J. J. Trillat et H. Motz, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1127.

durch Berühren oder dergleichen auf den *Träger* der Folie gebracht wurden und sich sodann durch einen oberflächlichen Diffusionsvorgang über die Folie ausgebreitet haben.

Diese letzte Möglichkeit erweckte großes Interesse, da es schien als könnte man durch Untersuchung des Ausbreitungsvorganges von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf festen Oberflächen einen Einblick in die Art des Diffusionsvorganges erhalten. Nach MARK und MOTZ[8] kann man diesen entweder als völlig frei betrachten oder annehmen, daß die wandernden Moleküle an gewissen Stellen der Oberfläche zeitweise festgehalten werden und nur zwischen zwei solchen Rastplätzen frei diffundieren. Die von MARK und MOTZ beobachtete Tatsache, daß jene aliphatischen Kohlenwasserstoffe die aktive Gruppen wie COOH, OH etc. enthalten, auf Metallen eine langsamere Ausbreitung zeigen als auf Cellulose, ließ die letzte Annahme als wahrscheinlich erscheinen. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit könnte zur Entscheidung, welche der beiden Vorstellungen richtig ist, verwendet werden, doch war diese Untersuchung aus später zu besprechenden Gründen nicht möglich.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche legten die Annahme nahe, daß eine Ausbreitung von *festen* Stoffen auf festen Oberflächen überhaupt nicht stattfindet, sondern blos *flüssige* Stoffe die Oberflächendiffussion zeigen. Diese flüssigen Stoffe geben jedoch keinen Anlaß zum Auftreten einer Elektronenbeugungsfigur, auch dann nicht, wenn sie in sehr dünner Schichte vorhanden sind. Erst wenn diese Flüssigkeiten soweit abgekühlt werden, daß Kristallisation auftritt, werden die Beugungsringe sichtbar.

MARK und MOTZ[8] beobachteten die interessante Tatsache, daß Mischungen von Substanzen verschiedener Kettenlänge rascher diffundieren und leichter kristallisieren als reine Substanzen. Zur Deutung dieses Sachverhaltes entwickelten sie folgendes Bild. Erstens bilden die kleineren Moleküle auf der festen Oberfläche eine Art Gleitschichte, auf der die großen Moleküle sich rascher bewegen können als auf der festen Unterlage; zweitens bilden die großen Moleküle wieder leichter Kristallisationskerne und erleichtern so die Bildung einer durch Elektronenbeugung nachweisbaren Schichte. Dieser Sachverhalt erklärt sich viel zwangloser folgendermaßen: Aus der oben angeführten Zusammenfassung der

[8] H. MARK and H. MOTZ, Chemical Engineering Congress of the World Power Conference 1936.

Versuchsergebnisse folgt, daß bei konstanter Temperatur nur dann ein beobachtbarer Effekt auftreten kann, wenn ein fester Stoff in einem flüssigen Lösungsmittel gelöst ist und in diesem sowie mit diesem an die Beobachtungsstelle diffundiert. (Dies entspricht der Gleitschichte.) Hier wird eine Verdampfung der Schichte stattfinden, wobei das Lösungsmittel rascher verdampft als die gelöste Substanz; diese wird sich nun anreichern und schließlich auskristallisieren.

Durch diese Betrachtung des Ausbreitungsvorganges wird es verständlich, daß reine Substanzen, die bei der Untersuchungstemperatur entweder flüssig oder fest sind, gar keinen Effekt geben. Ein solcher ist nur dann zu beobachten, wenn Gemische von Substanzen verschiedener Kettenlänge verwendet werden, die teils flüssig und teils fest sind.

Bei den vorliegenden Untersuchungen bestand die Hauptschwierigkeit in der Tatsache, daß die käuflichen aliphatischen Kohlenwasserstoffe Gemenge von Substanzen verschiedener Kettenlänge und daher verschiedener Schmelzpunkte sind, und deren quantitative Trennung nur sehr schwer möglich ist. Da zum Nachweis durch Elektronenbeugung schon ganz dünne Schichten genügen, sind bereits geringste Verunreinigungen im Stande, einen Effekt vorzutäuschen. Diese Präparatfrage ist auch der Hauptgrund, weshalb bisher keine quantitativen Ergebnisse gewonnen werden konnten.

Außerdem ist es jedoch auch sehr schwierig, die Temperatur auf der Folie, sowie auf dem Träger konstant zu halten und zu messen. Namentlich auf der Folie selbst ist die Temperatur durch einen Gleichgewichtszustand gegeben, zwischen Strahlungsausgleich mit der Umgebung, Wärmeleitung gegen den Halter, und Wärmeabgabe des Kathodenstrahls. Eine Messung und dauernde Kontrolle dieser Temperatur, die auf der Folie noch dazu von Stelle zu Stelle verschieden ist, ist praktisch unmöglich. Größeren Erfolg verspricht hier eine Untersuchung nach der Reflektionsmethode.

Außerdem bedecken sich namentlich Metallfolien, wie bereits MARK und MOTZ[8] beobachtet haben, nicht gleichmäßig mit einer Kristallschichte; einzelne Stellen zeigen stark die zusätzlichen Ringe, während andere Stellen gar keine Verunreinigung zeigen. Daher sind quantitative Resultate nur durch Mittelbildung über sehr viele Beobachtungen zu erzielen.

Experimenteller Teil.

Alle Untersuchungen wurden nach der Durchstrahlungsmethode ausgeführt. Als Träger wurde ein Messingstreifen von etwa 6 *cm* Länge und $^1/_2$ *cm* Breite verwendet, an dessen einem Ende die Folie über ein Loch von 3 *mm* Durchmesser gespannt war. Als Folienmaterial wurde entweder Gold, oder Cellulose verwendet. Goldfolien wurden durch Ablösen von käuflichen Blattgold in Cyankalilösung hergestellt; brauchbare Folien waren hellgrün und durchsichtig. Cellulosefolien wurden durch Verdampfen einer 2% Lösung von entfetteter Trinitrocellulose in Aceton auf einer reinen Quecksilberoberfläche hergestellt. Gute Folien sind so dünn, daß sie keine Interferenzfarben zeigen. Cellulosefolien waren zur Untersuchung weniger gut geeignet als Goldfolien, da sie meist durch kleine Quecksilbertröpfchen verunreinigt waren, die durch ihre Aufladung Anlaß zu unerwünschten Strahlablenkungen geben. Außerdem zeigt das Beugungsbild bei reinen Cellulosefolien einen in der Nähe der Fettringe befindlichen breiten verwaschenen Ring, von dem sich jene nicht so schön abheben als vom Diagramm der Goldfolien.

Bei der Herstellung der Folien wurde große Sorgfalt darauf verwendet, diese frei von Verunreinigungen zu erhalten. Weder Folien noch Träger wurden mit der Hand berührt und stets einzeln in Eprouvetten aufbewahrt. Die Pinzetten wurden vor jeder Benützung ausgeglüht um etwaige Fettschichten zu verdampfen. Alle neu hergestellten Folien wurden, bevor sie zu Untersuchungen verwendet wurden, auf ihre Reinheit überprüft. Entsprechend der großen Vorsicht bei der Herstellung befanden sich unter 150 Folien bloß 6 die verunreinigt waren. Einige reine Folien wurden 1 Jahr nach der Herstellung nochmals untersucht und im Gegensatz zu TRILLAT[3] wurde bei ihnen keine Spur einer Verunreinigung gefunden.

Zunächst wurden die Veränderungen im Beugungsbild bei absichtlicher, direkter Verunreinigung der Folien untersucht. Zu diesem Zwecke bringt man einen Tropfen einer Lösung (Konzentration $1:10^3$—$1:10^5$) der zu untersuchenden Substanz in Thiophenfreiem Benzol direkt auf die Folie und läßt den Überschuß abrinnen. Auf diese Weise wurden folgende Substanzen untersucht: Paraffin, Ölsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Tripalmitin[9], Tristearin, Natriumpalmitat[9], sowie Lanolin, Vaseline,

[9] In Alkohol gelöst.

Apiezonfett L und Talg. Die meisten dieser Substanzen zeigen praktisch die gleiche Beugungsfigur, nämlich das Auftreten zweier nahe benachbarter Ringe, wie sie in Fig. 1, die zwar auf andere

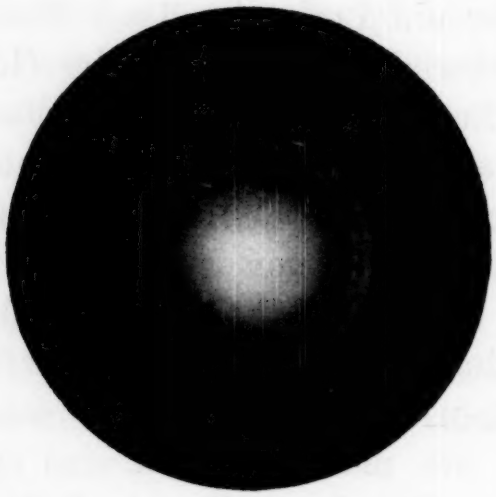


Fig. 1. Schichte, entstanden durch Oberflächendiffusion eines Gemisches von Laurinsäure und Ölsäure bei Zimmertemperatur.

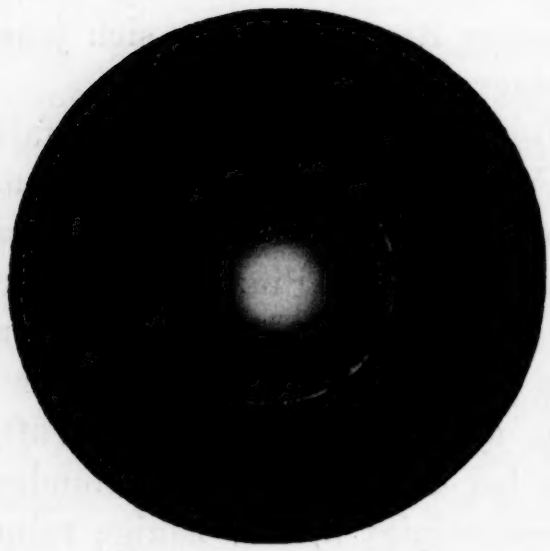


Fig. 2. Goldfolie mit aufgedampfter Paraffinschichte.

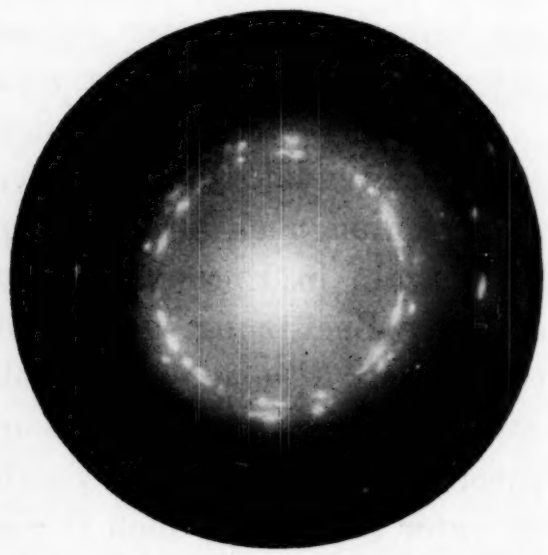


Fig. 3. Cellulosefolie mit aufgedampfter Paraffinschichte.

Weise erhalten wurde, zu sehen sind[10]. Bei Paraffin und zuweilen auch bei Vaselin, sowie Stearinsäure waren diese mit Flecken besetzt, was auf größere Kristalle schließen läßt. Die Ringdurchmesser waren in allen Fällen praktisch gleich groß.

Bei der Untersuchung dieser Folien zeigte es sich, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von TRILLAT, daß die Ringe durch die Bestrahlung der Folie schwächer wurden und nach etwa einer Viertelstunde ganz verschwanden. Im Falle von Natriumpalmitat geschah dies sogar innerhalb weniger Sekunden,

[10] Bloß Ölsäure gab keine Veränderung des Beugungsbildes.

so daß es nicht möglich war Aufnahmen zu machen. Da nach einer Unterbrechung der Bestrahlung die Ringe nicht mehr sichtbar wurden, ist nicht anzunehmen, daß durch das Erwärmen der Folie die Fettschichte[11] bloß geschmolzen ist, sondern daß diese verdampft oder sublimiert ist. Im Falle von Natriumpalmitat ist es jedoch wahrscheinlicher, daß durch das Elektronenbombardement das Kristallgefüge zerstört wurde.

Das Verdampfen der Fettschichten wurde auch direkt untersucht. Zu diesem Zwecke wurde eine Folie, auf die in der früher beschriebenen Weise Fettlösung gebracht wurde, in einer reinen Eprouvette im Wasserbad etwa 1 Stunde lang gekocht. Durch diese Behandlung verschwanden die Fettringe ebenfalls. Gibt man jedoch in die Eprouvette eine geringe Menge vom gleichen Fett, so daß sich die Folie in einer gesättigten Fettdampfatmosphäre befindet, so findet kein Verdampfen der Fettschichte statt.

Eine bemerkenswerte Erscheinung wurde bei Paraffin gefunden. Bringt man eine reine Folie freitragend in eine Eprouvette, in der sich etwas Paraffin befindet, und erhitzt im Wasserbad auf 100° C, so kondensiert sich Paraffindampf auf der Folie, und verursacht ein Beugungsbild (Fig. 2 und 3), das sich wesentlich von jenem unterscheidet, das durch Verdampfen einer Lösung entstanden ist. Die so erhaltenen Beugungsbilder haben große Ähnlichkeit mit den natürlichen Verunreinigungen, wie sie beispielsweise TRILLAT und MOTZ[7] fand. Es sei jedoch betont, daß die Herstellung derartiger Folien nicht immer gelingt, da offenbar die entstehende Fettschichte sehr vom zeitlichen Verlauf des Fettdampfdruckes und der Folientemperatur abhängt. Auffallend ist jedoch, daß bei allen anderen Substanzen die Herstellung einer Schichte auf diese Art nicht gelang.

Diese Versuche zeigen also, daß Verdampfung und Kondensation eine wesentliche Rolle bei der Bildung dünnster Fettschichten spielen. Um zu untersuchen, ob bei den Ausbreitungsvorgängen auch ein derartiger Verdampfungs- und Kondensationsprozeß mitwirkt, wurde folgende Versuchsordnung gewählt: Zwei Folienhalter wurden im Abstand von 2 *mm* freitragend montiert; am unteren Rande der einen Folie (etwa 3 *mm* von der Untersuchungsstelle entfernt) wurde etwas Fett gebracht; die zweite Folie war rein. Das Ganze wurde in einer Eprouvette im Wasser-

[11] Der kürzeren Ausdrucksweise wegen wird im Folgenden schlechtweg von Fett gesprochen; gemeint sind die oben angeführten Substanzen.

bad eines Thermostaten auf eine Temperatur nahe unter dem Schmelzpunkt der untersuchten Substanz erhitzt. Nach einiger Zeit wurden beide Folien untersucht und es zeigte stets nur die geimpfte Folie die Fettringe. Wäre das Fett durch Verdampfen und Kondensation auf die Folie gelangt, so hätte es auch auf die Kontrollfolie kommen müssen. Da dies nicht der Fall war, ist anzunehmen, daß diese Prozesse erst bei höherer Temperatur eine Rolle spielen. In einem Falle konnten tatsächlich bei Paraffin bei 70° C (also über dem Schmelzpunkt) auch auf der Kontrollfolie die Schicht nachgewiesen werden.

Die folgenden Versuche hatten zum Ziel qualitativ festzustellen, ob überhaupt eine Ausbreitung von festen Kohlenwasserstoffen auf festen Oberflächen stattfindet. Es wurde daher im allgemeinen die Arbeitstemperatur etwas niedriger gewählt, als die Schmelztemperatur der untersuchten Substanz. Damit bei der Ausbreitung keine makroskopischen Hindernisse zu überwinden sind, wurden die Stoffe direkt auf den Rand der Folie gebracht; dies hat auch den Vorteil, daß die Ausbreitung auf einem einheitlichen Material erfolgt. Die Folienhalter wurden freitragend in Eprouvetten montiert und 15—60 Stunden im Wasserbad des Thermostaten gelassen. Die Substanz wurde stets an die tiefste Stelle der Folie gebracht und der Träger immer lotrecht gehalten, damit auch im Falle eines Schmelzens kein durch die Schwerkraft verursachtes Abfließen erfolgen kann.

Zunächst wurde durch Kontrollversuche an reinen Folien festgestellt, daß durch eine derartige Wärmebehandlung keine Veränderung des Beugungsbildes auftritt. Sodann wurden die früher in Lösung untersuchten Stoffe nun direkt auf den Rand der Folie gebracht.

Den deutlichsten Ausbreitungseffekt zeigte handelsübliches Paraffin (Schmp. ~53°—60° C); schon bei Zimmertemperatur war nach 8 Wochen eine Andeutung der Fettringe zu erkennen. Bei 55° Temperatur im Thermostaten waren sowohl auf Gold, als auch auf Cellulosefolien bereits nach 12 Stunden die Paraffinringe zu sehen; von einem teilweisen Schmelzen des Substanzkügelchens konnte nichts beobachtet werden. Einmal wurde die Folie über die Schmelztemperatur des Paraffins erhitzt; dieses breitete sich rasch über die ganzen Folie aus, und bildete eine so dicke Schichte, daß diese blos eine diffuse Streuung gab.

Alle anderen Substanzen zeigten, solange kein Schmelzen eintrat, auch keinen Ausbreitungsvorgang, gleichgültig ob Gold

oder Cellulose als Unterlage verwendet wurde. Untersucht wurden folgende Substanzen:

Bei 68° C Temperatur im Thermostaten:

Tetrakosansäure	Schmp.	85° C
α-Bromtetrakosansäure	„	74° C
Stearinsäure	„	70° C
Lanolin	„	~34° C
Cholesterin-n-butyrate	„	99° C

Bei 55° C Temperatur im Thermostaten:

Laurinsäure	Schmp.	44° C
Behnolsäure	„	57° C
Tristearin	„	55° C, 71·5°
Tripalmitin	„	45° C, 65°

Das Auffallende an diesen Versuchen ist, daß auch geschmolzene Substanzen keinen Effekt zeigen. Bei Laurinsäure konnte man an der Grünfärbung des Messinghalters rund um die Folie deutlich erkennen, daß eine Ausbreitung stattgefunden hat. Dennoch war im Beugungsbild keine Spur der Fettringe zu finden. Es ist nicht anzunehmen, daß die Schicht zu dick war, da die Goldringe noch immer deutlich zu sehen waren. Es bleibt daher nur die Möglichkeit, daß die Moleküle völlig regellos gelagert waren, was möglicherweise durch das sehr rasche Ausbreiten der geschmolzenen Substanz verursacht ist.

Bei Apiezonfett L konnte auch visuell keine Veränderung des Tröpfchens sowie Ausbreitung festgestellt werden, trotzdem auch diese Substanz bereits flüssig war. In diesem Falle scheint es, daß die Oberflächenspannung so groß ist, daß sie das Herausdiffundieren der Moleküle aus den Tropfen verhindert.

Im Falle von Lanolin konnte man auf Goldfolien nach 14 Stunden die Fettringe schwach erkennen.

Die Tatsache, daß praktisch nur Paraffin einen durch Elektronenbeugung beobachtbaren Ausbreitungseffekt zeigte, ließ zwei Deutungsmöglichkeiten zu. Entweder ist dieser überhaupt nur bei Paraffin wegen deren abgesättigten Bau und der damit zusammenhängenden chemischen Inaktivität vorhanden, oder zeigt Paraffin den Effekt gerade deshalb besonders gut, weil es ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen verschiedener Kettenlänge und verschiedener Schmelzpunkte ist. Gegen die erste Möglichkeit spricht die Tatsache, daß bei Laurinsäure eine Ausbreitung visuell erkennbar war; auch der folgende Versuch spricht sehr für

die zweite Möglichkeit: Es wurde ein Gemisch von Stearinsäure und Laurinsäure im Verhältnis 9 : 1 hergestellt und zusammengeschmolzen und auf die Ausbreitungseigenschaften untersucht. Bei einer Temperatur, die unter der Schmelztemperatur der Laurinsäure liegt, konnte kein Effekt gefunden werden. Bei 55° C war jedoch auf Goldfolien eine eindeutige Ausbreitung festzustellen, trotzdem die Substanz makroskopisch noch lange nicht geschmolzen war. Gleichzeitig ausgeführte Kontrollversuche mit reiner Stearinsäure gaben keinen Effekt. Es hat daher den Anschein, daß bei zusammengesetzten Substanzen bei einer Temperatur die über dem Schmelzpunkt der leichter schmelzbaren Komponente liegt, diese aus dem Gemisch heraus zu diffundieren beginnt. Die auf diese Weise gebildeten Schichten sind sehr dünn und kristallisieren beim Erkalten weitgehend. Auffallend ist jedoch, daß bei Cellulosefolien kein Effekt nachgewiesen werden konnte.

Zur weiteren Bekräftigung dieser Hypothese über den Ausbreitungsvorgang wurde folgender Versuch gemacht: Reine Ölsäure zeigt in Übereinstimmung mit den Versuchen von TRILLAT und MOTZ[12] und im Gegensatz zu MOON und HARKINS[13] keine Fettringe. Nun wurde durch Zusammenschmelzen eine 5%ige Lösung von Stearinsäure in Ölsäure hergestellt; diese bleibt bei Zimmertemperatur lange flüssig. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung auf den Rand der Folie, so breitet sich dieser rasch aus, was man an der Grünfärbung des Messingträgers erkennt.

Die Fettringe der Stearinsäure werden jedoch erst nach längerer Zeit sichtbar. Diese Zeit wird abgekürzt, wenn die Folie im Vakuum aufbewahrt wird, und verlängert, wenn ein großer Öltropfen auf die Folie gebracht wurde. Diese Erscheinung erklärt sich zwanglos, wenn man annimmt, daß zunächst die Lösung sich rasch ausbreitet und dann die Ölsäure verdampft. Dieses Verdampfen dauert lange, wenn eine dicke Ölschichte vorhanden ist, beziehungsweise erfolgt es rasch im Hochvakuum. Es ist anzunehmen, daß auch bei den Versuchen von MOON und HARKINS die Ölsäure durch Spuren von schwer schmelzbaren Substanzen verunreinigt war. Ähnliche Versuche wurden auch mit einem Gemisch von Laurinsäure und Ölsäure ausgeführt. Die Figur 1 zeigt die beiden Ringe des Beugungsbildes der Laurinsäure das schließlich sichtbar wird.

---

[12] J. J. TRILLAT et H. MOTZ, Ann. Physique, 11e serie 4 (1935) 273.

[13] MOON and HARKINS, J. physic. Chem. 40 (1936) 941.

Zusammenfassung.

Es wurde die Bildung sowie das Verschwinden dünner Schichten von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf Gold- und Trinitrocellulose-Folien mittels Elektronenbeugung untersucht. Wurde eine *Lösung* der Substanz auf die Folie gebracht, so wurden die bekannten Fettringe beobachtet. Besonders schön kristallisierte Schichten konnten durch *Aufdampfen* von Paraffin erhalten werden. Auch das Verdampfen von dünnen Schichten wurde untersucht. Eine Bildung der Schicht durch *Oberflächen-Diffusion* konnte bei Paraffin sowie bei einer Mischung von Laurinsäure und Stearinsäure sowie Stearinsäure oder Laurinsäure und Ölsäure nachgewiesen werden. Die Versuche legen es nahe, anzunehmen, daß nur flüssige Stoffe diffundieren und die Beugungsringe erst sichtbar werden, wenn durch Verdampfen der flüssigen Stoffe, die festen Verunreinigungen derart angereichert werden, daß sie auskristallisieren.

Herrn Prof. Dr. H. MARK danke ich bestens für die Anregung, sowie für die ständige Förderung dieser Untersuchungen. Ferner danke ich MSS. DELIA SIMPSON für ihre Mithilfe bei der Anfertigung der Folien und Aufnahmen, sowie Herrn Doz. Dr. MÜLLER und der I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. für die Überlassung von reinen Präparaten.

Über den Depolarisationsgrad der Streustrahlung binärer Flüssigkeitsgemische

(II. Mitteilung)

Von

H. Flaschka und E. Gastinger

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. 4. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 4. 1938)

Die vorliegende Arbeit schließt sich unmittelbar an die Veröffentlichung von R. Kremann und E. Gastinger[1] an und bringt in Fortsetzung derselben die Messungen an drei besonders charakteristischen binären Systemen: 1. Dekalin-Hexan, 2. Anilin-m-Kresol und 3. Allylsenföl-Piperidin.

Dekalin und Hexan haben kein Dipolmoment und sind als unassoziierte Stoffe charakteristisch. Demnach wäre Additivität der Eigenschaftswerte und auch des Depolarisationsgrades in ihren Gemischen zu erwarten. R. Gans und H. A. Stuart[2] haben den Depolarisationsgrad mit dem Dampfdruck formelmäßig in Verbindung gebracht. Weissenberger, Henke und Sperling[3] konnten bei Dampfdruckmessungen an diesem binären System eine Abweichung von der Raoult-van't Hoffschen Linie in schwach positivem, von der van Laarschen Linie in schwach negativem Sinne nachweisen. Dadurch scheint eine schwache Abweichung von additivem Verhalten in den Bereich der Möglichkeit gerückt.

Anilin und m-Kresol geben, wie R. Kremann[4] aus Schmelzdiagrammen geschlossen hat, eine 50:50 molperzentige Anlagerungsverbindung für den festen Zustand. Kremann und Ehrlich[5] haben die innere Reibung dieses Systems gemessen und fanden ein Maximum in der η-c-Kurve bei ca. 80 mol% m-Kresol, was auf Dissoziation dieser Verbindung in der Schmelze zurückgeführt

---

[1] R. Kremann und E. Gastinger, Mh. Chem. **71** (1938) 424 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **147** (1938) 52.

[2] R. Gans und H. A. Stuart, Z. Physik. **86** (1933) 765.

[3] Weissenberger, Henke und Sperling, Mh. Chem. **46** (1926) 483.

[4] R. Kremann, Mh. Chem. **27** (1906) 91.

[5] R. Kremann und Ehrlich, Mh. Chem. **28** (1907) 831.

wird[6]. KREMANN und BOGANOVICS[7] haben die Dissoziation dieser Verbindung auch bei Lösen in Benzol studiert und in diesem Falle neben der Dissoziation der Verbindung einen starken Zerfall der m-Kresol-Assoziate nachgewiesen. Es läßt sich also für dieses System eine starke Abweichung vom additiven Verlauf gegebenenfalls mit Auftreten eines Maximums oder Minimums erwarten.

Beim System Allylsenföl-Piperidin haben N. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY[8] aus der Kurve der inneren Reibung und Dichte, R. KREMANN und O. FRUHWIRTH[9] aus der Orientierungspolarisation und U. V.-Absorption den Bestand einer äquimolaren Verbindung nachgewiesen. Auch die von uns zwecks Konzentrationsbestimmung gemessene Abhängigkeit des Brechungsindex (n_D^{20}) von der Zusammensetzung der Gemische zeigt bei der graphischen Darstellung ein stark ausgeprägtes Maximum beim Molenbruch 0·5. Die Verbindungsbildung ist sehr fest und Dissoziation tritt auch in hoher Verdünnung der binären Gemische durch eine dritte Flüssigkeit (Hexan, Alkohol)[7] kaum auf.

Das beim System Anilin-m-Kresol Gesagte gilt daher auch hier, und zwar in stärkerem Maße, da die Verbindung fester ist.

Experimenteller Teil.

Über die Versuchsanordnung, sowie über die Entstaubung der Substanzen wurde schon in Mitteilung I berichtet. Es hat sich daran nichts geändert. Nur für das Senföl wurde eine Neuerung eingeführt.

Hexan. Es gelangte das von KAHLBAUM gelieferte Hexan aus Petroleum zur Verwendung, welches nach der in Mitteilung I gegebenen Anleitung gereinigt wurde.

Dekalin (Dr. FRÄNKEL und Dr. LANDAU reinst) wurde mehrere Tage über Oleum bei 100° geschüttelt und mit H_2O gewaschen, von Natrium abdestilliert und fraktioniert. Die bei Sdp.$_{731}$ = = 187—189° übergehende Fraktion wurde verwendet (n_D^{20} = 1·47526).

m-Kresol (KAHLBAUM reinst) wurde bei 200—201° destilliert (n_D^{20} = 1·54134).

---

[6] Vgl. auch P. BERNSTEIN, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *b*) **143** (1935) 600; bzw. Mh. Chem. **65** (1935) 248.

[7] R. KREMANN und V. BOGANOVICS, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *b*) **124** (1915) 607; bzw. Mh. Chem. **37** (1915) 59.

[8] N. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY, Z. physik. Chem. **83** (1913) 492.

[9] R. KREMANN und O. FRUHWIRTH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *b*) **145** (1936) 925; bzw. Mh. Chem. **69** (1936) 319.

Anilin (KAHLBAUM p. A.) wurde durch Umdunsten im Hochvakuum farblos erhalten ($n_D^{20} = 1{\cdot}58644$).

Piperidin (KAHLBAUM rein) wurde über Natrium destilliert. Sdp. = 105·5—106·0 ($n_D^{20} = 1{\cdot}45373$).

Allylsenföl (KAHLBAUM) wurde durch Umdunsten im Hochvakuum gereinigt ($n_D^{20} = 1{\cdot}52780$).

Schon KURNAKOW und ŽEMČUŽNY berichteten, daß sich Allylsenföl und Piperidin unter Freiwerden großer Wärmemengen vereinigen, was Zersetzung zur Folge hat. Eine staubfreie Destillation war hier nicht möglich, weil das tiefer siedende Piperidin zuerst übergeht und sich beim Zurückspülen mit dem Senföl unter Verpuffen vereinigt und schließlich im Kölbchen nur mehr eine braune zähe Masse übrigbleibt. Es wurde daher das in Fig. 1 abgebildete Destillationsgefäß entwickelt.

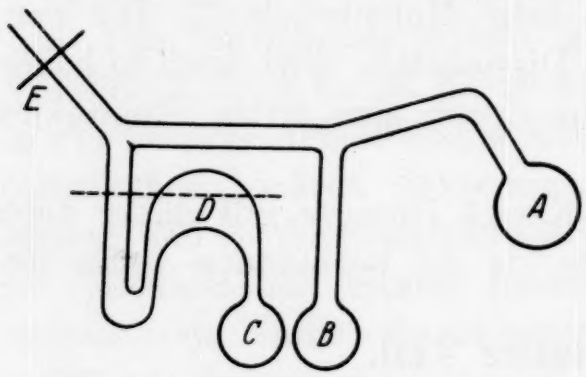


Fig. 1.

Bei C wird das Senföl, bei A das Piperidin eingefüllt, was durch Verwendung eines langstieligen Trichters und durch Drehen leicht möglich ist, sodann wird evakuiert und bei E abgeschmolzen. Die Kugel A und der Teil CD (bis zur punktierten Linie) werden in Wasserbäder getaucht, und zwar so, daß CD um 5—6° wärmer ist als A. Die Kugel B wird mit fließendem Wasser gekühlt, wodurch das Piperidin von A nach B dunstet, ohne sich in C mit dem Senföl vereinigen zu können. Beim Zurückspülen des Piperidins nach A bleibt das Senföl in D und rinnt beim Aufrichten des Kolbens wieder nach C zurück. Ist dieser Vorgang zehnmal wiederholt und dadurch der Kolben B staubfrei, wird das Piperidin in A belassen, das Wasserbad von dort entfernt und bei CD die Temperatur langsam gesteigert, so daß das Senföl nach B dunstet. Ist dort die gewünschte Menge angesammelt wird A wieder erwärmt und das Piperidin so langsam als möglich in das Senföl hineingedunstet (starke Wasserkühlung). Die Dunstgeschwindigkeit ist leicht an der Stärke der auftretenden Schlieren zu erkennen. Die so hergestellten Gemische zeigen nur manchmal einen zarten, gelblichen Schimmer, der bei längerem Stehen stärker wird.

Die Messung des Depolarisationsgrades wurde gleich nach Herstellung der Gemische durchgeführt. Dies war wichtig, denn für

das äquimolare Gemisch z. B. zeigte sich nach dem Stehen folgende Zunahme des Depolarisationsgrades: nach Herstellung des Gemisches betrug $10^2\,\Delta : 42{\cdot}3$, nach 20 Stunden 47·2 und nach weiteren 20 Stunden 52·0. Da sich der gelbe Farbton ebenfalls verstärkte, liegt die Vermutung nahe, daß beides durch Zersetzung hervorgerufen wird.

Die Werte der reinen Substanzen sind in Tabelle 1 wiedergegeben und, soweit vorhanden, denen anderer Autoren gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Name	$10^2 \cdot \Delta$	Literatur
Hexan	10·6	Siehe Arbeit I
Dekalin	17·6	W. Lautsch, Z. physik. Chem. (B) **1** (1928) 115
	17·0	Eigene Messung
Anilin	60·0	K. S. Krishnan, Philos. Mag. **50** (1925) 697
	60·0	A. N. Banerjee. Indian. J. Physics 2 (1927) 57
	59·6	Eigene Messung
m-Kresol	55·7	Eigene Messung
Piperidin	6·92	Eigene Messung
Allylsenföl	50·1	Eigene Messung

Versuchsergebnisse.

In den Tabellen 2—4 und den Figuren 2—4 ist die Abhängigkeit des Depolarisationsgrades der untersuchten binären Gemische in den betreffenden Systemen wiedergegeben.

1. Im System Dekalin-Hexan mit den verhältnismäßig geringsten zwischenmolekularen Kräften finden wir erwartungsgemäß einen flachen von der Additivität nur wenig abweichenden negativen Verlauf.

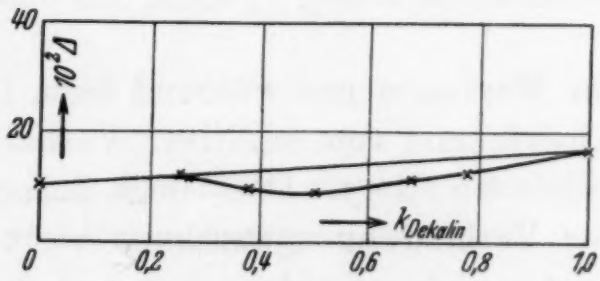


Fig. 2.

2. Im System Anilin-m-Kresol, in dem typisch Zerfall, assoziierter Komplexe der reinen Stoffe und Neubildung gemischter Komplexe vorliegt, macht sich dies durch starke Abweichung vom additiven Verlauf unter Ausbildung eines Minimums bemerkbar.

3. Allylsenföl-Piperidin, bei dem besonders ausgeprägte Verbindungsbildung zwischen den beiden Komponenten auftritt, zeigt

ebenfalls starke Abweichung vom additiven Verhalten, und zwar in positiver Richtung.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß der Depolarisationsgrad der Streustrahlung bei binären Gemischen wohl auf Änderungen des Assoziationszustandes mit wachsender Zusammen-

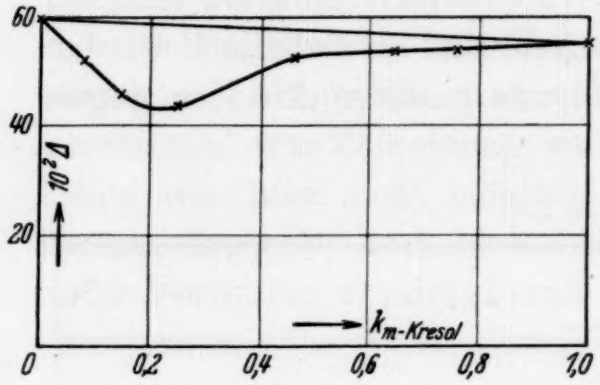


Fig. 3.

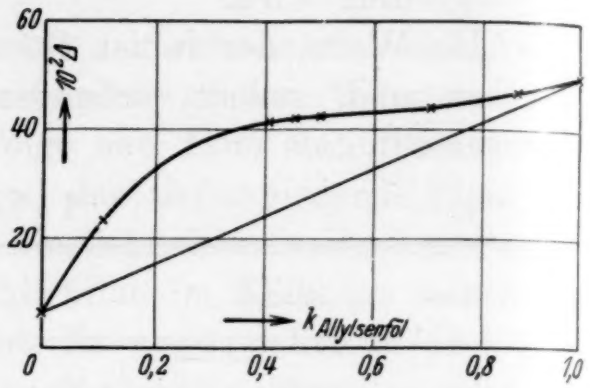


Fig. 4.

setzung deutlich anspricht. Gerade das System Allylsenföl-Piperidin zeigt jedoch, daß ein selektives Ansprechen auf Verbindungsbildung nicht statt hat; denn andere physikalische Eigenschaften zeigen in diesem System die äquimolare Verbindung scharf durch

Tabelle 2.

Gemisch	k Dekalin	$10^2\Delta$
—	0·00	10·60
1	0·26	12·70
2	0·28	11·70
3	0·38	9·70
4	0·50	9·15
5	0·68	11·61
6	0·77	13·82
—	1·00	17·00

ein Maximum an, während beim Depolarisationsgrad die stärkste Abweichung vom additiven Verhalten durchaus nicht beim Molenbruch 0·5 liegt. Dies liegt daran, daß sich der Symmetriegrad der Verbindungen durchaus nicht markant von dem der Komponenten unterscheiden muß und daß darüber hinaus der Depolarisationsgrad nicht durch die Anisotropie allein bestimmt wird, sondern daß auch die Kompressibilität und Polarisierbarkeit ihn mitbestimmen. Eindeutige Ergebnisse über den Zustand binärer Gemische werden durch Messungen des Depolarisationsgrades der Streustrahlung allein daher kaum zu erhalten sein. Es gilt für

diese Eigenschaft in erhöhtem Maße das, was von allen physikalischen Eigenschaften zu sagen ist, nämlich daß nur durch Heranziehen einer ganzen Anzahl derselben unter gegenseitiger

Tabelle 3.

Gemisch	*k* m-Kresol	$10^2\,\Delta$
—	0·00	59·6
1	0·08	52·9
2	0·15	46·0
3	0·25	43·8
4	0·46	52·4
5	0·65	54·0
6	0·76	54·0
—	1·00	55·7

Tabelle 4.

Gemisch	*k* Senföl	$10^2\,\Delta$
—	0·00	6·92
1	0·10	24·40
2	0·41	42·00
3	0·45	42·10
4	0·50	43·30
5	0·70	44·20
6	0·86	47·20
—	1·00	50·10

Berücksichtigung und Auswägung der Ergebnisse eingehendere Erkenntnisse über die Konstitution der Materie gewonnen werden können.

Herrn Privatdozenten Dr. Max Pestemer danken wir für seine Hilfe bei der Diskussion der Versuchsergebnisse.

Hydrierungen durch kolloidales Rhodium

Von

C. Zenghelis und K. Stathis

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität in Athen

(Eingegangen am 11. 4. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 6. 1938)

Von den verschiedenen Hydrierungsmethoden sind die neueren von Sabatier und Senderens, welche fein verteiltes Nickel als Katalysator benützten, und die von Paal und seiner Schule hervorzuheben. Diese letztere — erweitert von Skita — besteht in der Benützung eines Edelmetalls der Platingruppe, namentlich des Platins, Palladiums, Osmiums oder Iridiums, als Katalysator in der nach dem bekannten Verfahren von Paal und Amberger dargestellten Form von Hydrosolon.

In früherer Zeit[1] ist es einem von uns gelungen, mit den letztgenannten Kolloidmetallen auch die Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen durchzuführen und weiter das Rhodium durch Reduktion mit Formaldehyd und Protalbinsäure als Schutzkolloid im kolloidalen Zustande zum ersten Mal darzustellen. Da kolloidales Rhodium sich als sehr aktiver Katalysator für Hydrierungen erwies, wurden wir zu weiteren Versuchen zur Hydrierung verschiedener organischer Verbindungen veranlaßt.

Unsere jetzigen Versuche erstrecken sich hauptsächlich auf ähnliche Gruppen, welche sich bei den Versuchen von Paal und Skita als reduktionsfähig zeigten.

Das Reaktionsgefäß, welches die zu hydrierende Substanz und den Katalysator enthielt, wurde mittels eines Schüttelapparats in ununterbrochener Berührung mit dem Wasserstoff gebracht. Dieser befand sich in einer Winklerschen Gasbürette, so daß wir jederzeit die Menge des adsorbierten Wasserstoffs bestimmen und den Verlauf der Reaktion verfolgen konnten. Der verwendete Wasserstoff wurde sehr sorgfältig gereinigt.

Bei jedem Versuch benützten wir eine neue Lösung des Katalysators.

1. Versuch. Zimtsäure, 1 *g* Zimtsäure mit Natriumcarbonat neutralisiert wurde in 30 cm^3 Wasser gelöst und mit 15 cm^3 Hydrosollösung — 0·042 *g* Rhodium enthaltend — vermischt.

[1] C. R. Acad. Sci. Paris **170** (1920) 799, 1058.

Absorbiert wurden 175 cm^3 Wasserstoff unter 757 mm Druck und 26°, 159 cm^3 bei 760 und 0° statt dem theoretischen 161.

Der Verlauf der Reaktion ergibt sich aus folgenden Daten.

Zeit in Minuten	0	5	10	20	30	50	70	100	130	160
aufgenommener H_2 in cm^3	0	20	35	55	75	105	140	170	175	175

Die Isolierung der Hydrozimtsäure geschah durch Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, mehrmalige Behandlung mit Äther usw. und Auskristallisieren aus wäßriger Lösung.

Schmp. 48°—49°.

Der Versuch wurde in ähnlicher Weise wiederholt.

Absorb. 160 cm^3 bei 760 mm und 0°. Ausbeute 95 %.

2. Maleinsäure wurde in derselben Weise wie beim vorstehenden Versuch hydriert. Angewandt 0·3 g in 15 cm^3 Wasser gelöst und neutralisiert. Rhodium 0·042 g.

Absorb. 61 cm^3 Wasserstoff unter 758·5 mm Druck und 28° respektive 55·2 cm^3 bei 760 und 0° theor. Absorption 57·3 cm^3.

Verlauf der Reaktion:

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	40	50
aufgenommener H_2 in cm^3	0	25	44	57	59	59·5	60	61	61

Zur Isolierung der Bernsteinsäure wurde die Lösung durch HCl angesäuert mit Wasser gewaschen und im Wasserbad verdampft, der Rückstand mit Äther behandelt und verdunstet.

Schmp. 183°. Ausbeute 0·2505 g, das heißt 82·1 %.

3. Fumarsäure 0·3 g wurden in 15 cm^3 Wasser gelöst, neutralisiert und mit 0·042 g Rh. vermischt.

Absorb. 65·5 cm^3 Wasserstoff unter 757 mm Druck und 20° resp. 60·7 cm^3 bei 760 und 0° statt theoretisch 57·3.

Verlauf der Hydrierung:

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	85
aufgenommener H_2 in cm^3	0	8·5	18	27	36	47·5	56·5	62	63·5	64·5	65·5	65·5

Zur Isolierung der Bernsteinsäure haben wir im vorstehenden Versuch gearbeitet. Ausbeute 0·273 g, das heißt 89·4 %.

4. Benzonitril. 1 g Benzonitril in 15 cm^3 abs. Alkohol gelöst.

Da die Reaktion beim Zusatz von 0·042 g kol. Rhodium sehr langsam vor sich ging, haben wir noch 0·042 g hinzugesetzt.

Verlauf der Reaktion:

Zeit in Minuten	0	15	95	170	255	315	375	435	495
aufgenommener H_2 in cm^3	0	5	20	30	40	45	55	60	70

Im Laufe der Hydrierung, welche 58 Stunden dauerte, wurden insgesamt 430 cm^3 Wasserstoff aufgenommen.

Die Reaktion kam periodisch zum Stillstand, um nach einer etwa einstündiger Pause wieder weiter zu laufen.

Die Hydrierung verläuft nicht glatt unter Bildung von Benzylamin. Es werden auch andere Produkte namentlich Mono- und Dibenzylamin, wenig Aldehyd und Ammoniak gebildet.

Der Aldehyd wurde durch Überführung in Benzalacin Schmp. 95° und das Benzylamin durch sein Chlorhydrat identifiziert.

Schmp. 257°.

Das Benzylamin wurde weiter durch Benzoylchlorid, nach dem Verfahren SCHROTTEN-BAUMANN in alkalischer Lösung als Benzoyl-benzylamin charakterisiert.

(Schmp. 106°.)

5. Nitrobenzol, zu 15 g in 20 cm^3 abs. Alkohol gelöst, wurde 0·042 kol. Rhodium zugesetzt. Es wurden 914·7 cm^3 H_2 unter 760 mm Druck und 0° statt der theoretischen 919·4 verbraucht.

Die Hydrierung dauerte 78 Stunden.

Verlauf der Reaktion:

Zeit in Minuten	0	10	40	100	160	220	280
aufgenommener H_2 in cm^3	0	15	50	95	145	180	220

Das Produkt wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, das ausgefällte Kolloid entfernt und der Alkohol abdestilliert. Das nach Neutralisieren mit Kaliumhydroxyd isolierte Anilin wurde durch Überführung in Acetanilid charakterisiert. Ausbeute 1·4 g Acetanilid (84·9 %).

Schmp. 114°.

6. Azobenzol. 1 g Azobenzol wurde in 30 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und 0·083 g koll. Rhodium in 5 cm^3 Wasser gelöst hinzugefügt.

Dieser Versuch wurde nach dem Verbrauch der Hälfte der zur vollständigen Hydrierung theoretisch erforderlichen Menge von Wasserstoff unterbrochen um festzustellen, ob die Hydrierung stufenweise unter intermediärer Bildung von Hydrasolbenzol verläuft.

Das war nicht der Fall. Nach dem Ausfällen des Kolloids, Verdampfung des Alkohols. Behandlung mit Äther und Verdunstung war in der Lösung kein Hydrasolbenzol nachzuweisen. Es hinterblieben rote Kristalle von Asobenzol, Schmp. 67° und Anilin

als Acetanilid (Schmp. 114°) nachgewiesen. Infolgedessen wurde der Versuch wiederholt, und zwar bis zur vollständigen Hydrierung.

Der Verlauf der Reduktion war folgender:

Zeit in Minuten	0	10	20	30	40	50	80	100	150	180
aufgenommener H_2 in cm^3	0	35	55	70	90	105	150	170	210	225

Der Versuch dauerte im ganzen zehn Tage (240 Stunden). Es wurden 1230 cm^3 Wasserstoff bei 760 mm Druck und 0° absorbiert, eine Menge welche der zur vollständigen Überführung des Azobenzols in Ammoniak und Hexahydrobenzol berechneten entspricht.

Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt in der Weise, daß der Versuch nach Absorption von 250 cm^3 Wasserstoff, welche zur Bildung des Anilins nötig sind, unterbrochen wurde.

Das gebildete Anilin wurde als Acetanilid nachgewiesen, Schmp. 114°.

7. Anilin. Da bei der Reduktion des Azobenzols die Hydrierung die Stufe des Anilins überschreitet und weiter bis zur Bildung von Ammoniak und Cyclohexan verläuft, haben wir dieselbe weiter verfolgt.

1 g Anilin wurde in 15 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und 0·083 g Katalyt hinzugefügt.

Der Verlauf der Reaktion war folgender:

Zeit in Minuten	0	15	35	80	145
aufgenommener H_2 in cm^3	0	30	35	50	65

Der ganze Versuch dauerte 240 Stunden, dabei wurde aber nur 64 Stunden geschüttelt. Es wurden 861·5 cm^3 Wasserstoff unter 760 mm Druck und 0° gegen den 858 theoretisch geforderten zur Überführung des Anilins in Ammoniak und Hexalydrobenzol verbraucht.

Zur Identifizierung des Ammoniaks haben wir dasselbe wieder nach dem Verfahren von SCHOTTEN-BAUMANN durch Benzoylchlorid (2—3 Mol für jedes Mol Ammoniak) in Benzamid mit Schmp. 127° überführt.

8. Benzol 0·9 g absolut reines Benzol wurde in 12 cm^3 abs. Alkohol gelöst und 0·067 g kol. Rhodium hinzugesetzt.

Verlauf der Reaktion:

Zeit in Stunden	0	2	4	6	8
aufgenommener H_2 in cm^3	0	15	30	40	55

Der Versuch dauerte 288 Stunden, von welchen aber der Apparat nur 91 Stunden geschüttelt wurde. Absorbierter Wasser-

Im Laufe der Hydrierung, welche 58 Stunden dauerte, wurden insgesamt 430 cm^3 Wasserstoff aufgenommen.

Die Reaktion kam periodisch zum Stillstand, um nach einer etwa einstündiger Pause wieder weiter zu laufen.

Die Hydrierung verläuft nicht glatt unter Bildung von Benzylamin. Es werden auch andere Produkte namentlich Mono- und Dibenzylamin, wenig Aldehyd und Ammoniak gebildet.

Der Aldehyd wurde durch Überführung in Benzalacin Schmp. 95° und das Benzylamin durch sein Chlorhydrat identifiziert.

Schmp. 257°.

Das Benzylamin wurde weiter durch Benzoylchlorid, nach dem Verfahren SCHROTTEN-BAUMANN in alkalischer Lösung als Benzoyl-benzylamin charakterisiert.

(Schmp. 106°.)

5. Nitrobenzol, zu 15 g in 20 cm^3 abs. Alkohol gelöst, wurde 0·042 kol. Rhodium zugesetzt. Es wurden 914·7 cm^3 H_2 unter 760 mm Druck und 0° statt der theoretischen 919·4 verbraucht.

Die Hydrierung dauerte 78 Stunden.

Verlauf der Reaktion:

Zeit in Minuten	0	10	40	100	160	220	280
aufgenommener H_2 in cm^3	0	15	50	95	145	180	220

Das Produkt wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, das ausgefällte Kolloid entfernt und der Alkohol abdestilliert. Das nach Neutralisieren mit Kaliumhydroxyd isolierte Anilin wurde durch Überführung in Acetanilid charakterisiert. Ausbeute 1·4 g Acetanilid (84·9%).

Schmp. 114°.

6. Azobenzol. 1 g Azobenzol wurde in 30 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und 0·083 g koll. Rhodium in 5 cm^3 Wasser gelöst hinzugefügt.

Dieser Versuch wurde nach dem Verbrauch der Hälfte der zur vollständigen Hydrierung theoretisch erforderlichen Menge von Wasserstoff unterbrochen um festzustellen, ob die Hydrierung stufenweise unter intermediärer Bildung von Hydrasolbenzol verläuft.

Das war nicht der Fall. Nach dem Ausfällen des Kolloids, Verdampfung des Alkohols. Behandlung mit Äther und Verdunstung war in der Lösung kein Hydrasolbenzol nachzuweisen. Es hinterblieben rote Kristalle von Asobenzol, Schmp. 67° und Anilin

als Acetanilid (Schmp. 114°) nachgewiesen. Infolgedessen wurde der Versuch wiederholt, und zwar bis zur vollständigen Hydrierung.

Der Verlauf der Reduktion war folgender:

Zeit in Minuten	0	10	20	30	40	50	80	100	150	180
aufgenommener H_2 in cm^3	0	35	55	70	90	105	150	170	210	225

Der Versuch dauerte im ganzen zehn Tage (240 Stunden). Es wurden 1230 cm^3 Wasserstoff bei 760 mm Druck und 0° absorbiert, eine Menge welche der zur vollständigen Überführung des Azobenzols in Ammoniak und Hexahydrobenzol berechneten entspricht.

Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt in der Weise, daß der Versuch nach Absorption von 250 cm^3 Wasserstoff, welche zur Bildung des Anilins nötig sind, unterbrochen wurde.

Das gebildete Anilin wurde als Acetanilid nachgewiesen, Schmp. 114°.

7. Anilin. Da bei der Reduktion des Azobenzols die Hydrierung die Stufe des Anilins überschreitet und weiter bis zur Bildung von Ammoniak und Cyclohexan verläuft, haben wir dieselbe weiter verfolgt.

1 g Anilin wurde in 15 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und 0·083 g Katalyt hinzugefügt.

Der Verlauf der Reaktion war folgender:

Zeit in Minuten	0	15	35	80	145
aufgenommener H_2 in cm^3	0	30	35	50	65

Der ganze Versuch dauerte 240 Stunden, dabei wurde aber nur 64 Stunden geschüttelt. Es wurden 861·5 cm^3 Wasserstoff unter 760 mm Druck und 0° gegen den 858 theoretisch geforderten zur Überführung des Anilins in Ammoniak und Hexalydrobenzol verbraucht.

Zur Identifizierung des Ammoniaks haben wir dasselbe wieder nach dem Verfahren von SCHOTTEN-BAUMANN durch Benzoylchlorid (2—3 Mol für jedes Mol Ammoniak) in Benzamid mit Schmp. 127° überführt.

8. Benzol 0·9 g absolut reines Benzol wurde in 12 cm^3 abs. Alkohol gelöst und 0·067 g kol. Rhodium hinzugesetzt.

Verlauf der Reaktion:

Zeit in Stunden	0	2	4	6	8
aufgenommener H_2 in cm^3	0	15	30	40	55

Der Versuch dauerte 288 Stunden, von welchen aber der Apparat nur 91 Stunden geschüttelt wurde. Absorbierter Wasser-

stoff 792 cm^3 bei 760 mm. Druck und 0°. Theoretisch gefordert 775 cm^3 zur vollständigen Überführung in Cyclohexan.

Die überschüssigen 16 cm^3 sind größtenteils den unvermeidlichen Versuchsfehlern bei einer so langen Versuchsdauer und der Schwankung der Temperatur zuzuschreiben.

9. Aceton. 2 g Aceton und 0·05 Kolloid in 5 cm^3 gelöst. Die Absorption betrug 778 cm^3 Wasserstoff bei 760 mm Druck und 0° statt theoretisch 773 und dauerte 131 Stunden.

Davon während 52 Stunden geschüttelt. Der gebildete Isopropylalkohol wurde nach dem Ausfällen des Kolloids, Zusatz von 0·5% Piperonal, Aussäuerung mit Schwefelsäure und Verdampfung durch die rote Färbung, nach weiterem Zusatz von 30% Essigsäure, identifiziert.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Daß durch das Rhodium in kolloidaler Form alle Hydrierungen zustande kommen, welche PAAL und seine Schule mit kolloidalen Palladium oder Platin erreicht haben, und zwar mit größerer Geschwindigkeit.

2. Es ist uns gelungen, auch die Carbonylgruppe mit demselben Katalysator zu hydrieren und sie zu der entsprechenden Alkoholgruppe zu reduzieren, was mit den PAALschen Katalysatoren nicht zu erreichen ist.

Diese Hydrierung gelingt bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck und im neutralen Mittel, während bis jetzt obengenannte Hydrierung (SKITA) nur unter Druck von 2—3 Atm. und in stark sauren Mittel gelang.

3. Den PAALschen Katalyten widerstehen alle Doppelbindungen der aromatischen Verbindungen und geben nur unter höherem Druck nach. Dagegen ist es uns durch das Rhodium gelungen, Benzol in Hexahydrobenzol bei gewöhnlichem Druck- und Zimmertemperatur (18°), und zwar in neutraler Lösung zu hydrieren. Ebenfalls ist uns unter denselben Bedingungen die Spaltung des Anilins in Ammoniak und Cyclohexan gelungen.

Daraus ergibt sich deutlich, daß kolloidales Rhodium allen anderen kolloidalen Metallen der Platingruppe in der Hydrierungsfähigkeit überlegen ist, auch dem Nickel bei gewöhnlicher Temperatur.

Einige Versuche mit Silicium als Reduktionsmittel in der organischen Chemie

Von

A. Rollett und H. Gantz

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

(Eingegangen am 6. 5. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 5. 1938)

Auf der Suche nach einem Reduktionsmittel mit bestimmten Eigenschaften haben wir die Verwendbarkeit des elementaren Siliciums für die alkalische Reduktion organischer Körper in einigen an sich verschiedenen Fällen geprüft. Die Einwirkung erfolgte in der Weise, daß gepulvertes technisches Silicium in kleinen Portionen in die erwärmte alkalische Lösung beziehungsweise Aufschwemmung der Substanzen eingetragen wurde. Bei längerer Dauer des Versuches ist in den meisten Fällen ein Nachsatz von Lauge, die durch die Reaktion ziemlich rasch verbraucht wird, erforderlich.

Die Korngröße des Reduktionsmittels richtet sich nach der Temperatur und Stärke der Lauge, da bei zu feiner Verteilung und zu stark alkalischer Reaktion fast explosionsartige Wasserstoffentwicklung eintritt. Alle der nachbeschriebenen Versuche wurden bei Wasserbadtemperatur durchgeführt.

In den ersten Versuchsreihen wurden die drei isomeren *Nitrophenole* in Lösung von Natronlauge der Einwirkung des Reduktionsmittels ausgesetzt. Trotz verschiedener Abänderungen der Reaktionsbedingungen konnte auch bei mehrtägiger Einwirkung in allen drei Fällen das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Die gleichen Beobachtungen ließen sich bei den drei *Nitrobenzoesäuren* feststellen, die auch ohne nachweisbare Veränderungen aus den Versuchen zurückerhalten wurden.

Wesentlich anders verhalten sich hingegen *Azofarbstoffe,* die bei genügend langer Umsetzungszeit zu den entsprechenden Aminen gespalten werden. Aus den Reaktionsmassen von β Naphtholorange und Helianthin konnten Sulfanilsäure und 1 Amido 2 Naphthol beziehungsweise *p* Amidodimethylanilin nachgewiesen werden.

Als *Disazofarbstoff* wurde Benzoorange *R* (Salicylsäure ← Benzidin → Naphthionsäure) untersucht. Auch hier ließen sich

schließlich Benzidin, Amidosalicylsäure und 1,2 Diamidonaphthalin 4 sulfonsäure auffinden.

Während in den früher angegebenen Fällen die Nitrogruppe nicht verändert wurde, konnte bei der Reduktion des Farbstoffes mit *p* Nitranilin als Diazo- und Naphthionsäure als Kupplungskomponente neben 1,2 Diamidonaphthalin 4 sulfonsäure nicht *p* Nitranilin, sondern *p* Phenylendiamin gefunden werden.

Weiters untersuchten wir die Einwirkung von Silicium und Lauge auf *Anthrachinon* und 1,5 *Dinitroanthrachinon.* Um gute Benetzung zu erzielen, wurden beide Körper zuerst mit einer geringen Menge Alkohol verrieben, dann erst mit der Lauge zusammengebracht und schließlich das Reduktionsmittel in kleinen Teilen eingetragen. Während der Umsetzung auf dem Wasserbade konnte Farbveränderung beobachtet werden, die im Verlaufe mehrerer Stunden über Grün — Braun — nach Rot ging. Diese Farbe blieb schließlich auch bei weiterer Fortsetzung der Reaktion (durch 2 Tage) bestehen. Aus der klar abgegossenen roten Lösung wurden durch Fällen mit Luft (durchblasen) und Umkristallisieren aus Chloroform und Xylol weiße Tafeln gewonnen, die um 250° unter Zersetzung schmolzen und sich als Dianthrol erwiesen, was auch weiter durch das Acetat (Schmp. 277—278°) bestätigt wurde.

Anders verläuft die Reduktion von 1,5 Dinitroanthrachinon. Hier konnte aus der Reaktionsmasse 1,5 Nitraminoanthrachinon in allerdings ziemlich schlechter Ausbeute festgestellt werden.

Als letzter der untersuchten Körper wurde Indigo der Reduktion mit Silicium unterzogen, wobei teilweise Verküpung beobachtet wurde.

Als Ergebnis dieser Versuche ist zu sagen, daß sich Silicium in Lauge als schwaches und langsam wirkendes Reduktionsmittel erweist, welches Nitrogruppen in normalen Fällen nicht angreift, hingegen Azofarbstoffe und leicht reagierende Küpenfarbstoffe reduziert.

Das Gleichgewicht in binären Systemen, welche Phenylendiamine enthalten

Von

N. A. Pušin und M. Deželić

Aus dem Institut für physikalische- und Elektrochemie, Technische Fakultät der Universität Beograd

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 23. 5. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 6. 1938)

Es ist natürlich, daß man in einerseits aus isomeren Phenylendiaminen und anderseits aus einbasischen Säuren, wie Benzoesäure und Zimtsäure, zusammengesetzten Systemen das Entstehen von Verbindungen, welche nach dem Typus 1 Mol Diamin zu 2 Molen Säure gebildet sind, erwarten könnte. Diese Erwartungen wurden dagegen durch experimentelle Untersuchungen nicht vollkommen bestätigt. So haben z. B. Pušin und Vilović [1] bewiesen, daß p-Phenylendiamin mit Benzoesäure eine Verbindung, welche nach dem äquimolekularen Typus zusammengesetzt ist, bildet. Das haben später auch R. Kremann [2] und Mitarbeiter, welche das Gleichgewicht zwischen allen drei isomeren Phenylendiaminen und einer ganzen Reihe von Säuren, wie Benzoe-, Salicyl-, Zimt-, Essig-, Propion-, Butter- und Bernsteinsäure, untersucht haben, bestätigt. In allen untersuchten Systemen haben die genannten Forscher nur die nach dem äquimolekularen Typus zusammengesetzten Verbindungen, sowie eine einzige nach dem Typus 1 Mol Diamin: 2 Molen Säure zusammengesetzte Verbindung, und zwar $o\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot COOH$, gefunden.

Jedoch muß man bemerken, daß, wie es aus der weiteren Darlegung ersichtlich sein wird, die von den genannten Forschern gewonnenen Resultate nicht vollkommen richtig sind. Die Ursache der Unstimmigkeit liegt darin, daß die Autoren anscheinend nicht die vollständigen Abkühlungskurven einer jeden Mischung

[1] N. Pušin und F. Vilović, Ber. dtsch. chem. Ges., **58** (1925) 2864.
[2] R. Kremann, G. Weber und K. Zechner, Mh. Chem., **46** (1925) 195.

untersucht haben und demzufolge auch die endgültigen Kristallisationstemperaturen nicht beobachten konnten.

Außerdem muß man bemerken, daß alle Phenylendiamine beim Erwärmen leicht zerfallen. Deshalb ist es zum Erzielen genauer Resultate notwendig, für jede Mischung eine frische Probe beider Komponenten zu nehmen. Jedoch haben die Autoren, wie aus oben erwähnter Arbeit ersichtlich ist, mit einer und derselben Mischung 6—7 mal gearbeitet, indem sie dieser die entsprechenden Mengen der anderen Komponenten hinzufügten.

Da die Mischungen zur Unterkühlung neigen, so haben wir außer der Temperatur der primären und der eutektischen Kristallisation auch noch die eutektische und die endgültige Schmelztemperatur untersucht (Auftaupunkt und Schmelzpunkt). Auf diese Weise konnten wir die in den Tabellen 1—9 angeführten und in den Figuren 1—6 dargestellten Resultate bekommen.

In den Tabellen bedeutet:

t_1 — die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der Schmelze;

t_2 — die Temperatur der eutektischen- t_3 bzw. t_4 der Übergangskristallisation;

ϑ_1 — die Temperatur des Schmelzbeginns;

ϑ_2 — die Temperatur des vollständigen Schmelzens der kristallisierten Mischung;

z_2 — die Kristallisationsdauer bei der eutektischen — z_3 bzw. z_4 bei der Übergangstemperatur, ausgedrückt in Minuten, bezogen auf 1 g Mischung.

o-Phenylendiamin-Benzoesäure.

Nach KREMANN, WEBER und ZECHNER bildet das Phenylendiamin mit Benzoesäure eine Verbindung, welche aus 1 Mol Diamin und 2 Molen Säure zusammengesetzt ist. Das Diagramm, welches wir erhalten haben (Fig. 1), besteht nicht aus drei, sondern aus vier Ästen: 1. der Ast von 0 bis 27 Mol % Benzoesäure, 2. von 27 bis 40 Mol %; 3. von 40 bis 70 Mol % und 4. von 70 bis 100 Mol %.

Bei der Konzentration von 66·6 Mol % Benzoesäure ist auf dem Diagramm ein Maximum zu beobachten, welches dem o-Phenylendiamin-dibenzoat ($o\text{-}C_6H_4\cdot(NH_2)_2\cdot 2C_6H_5\cdot COOH$), einer Verbindung, welche bei 104° schmilzt und auf welche seinerzeit schon KREMANN hingewiesen hatte, entspricht.

o-Phenylendiamin-Benoesäure.

Mol %	Benzoesäure	0	10	15	20	27	30	35	40	42
	t_1	102·5	95·7	91·5	88	84	85·5	88·3	91	92·5
	t_2	—	80·5	84	84	84	84	81·5	83	81
	t_3	—	—	—	—	—	—	—	—	91
	z_2	—	0·5	1·0	1·4	2·5	1·6	0·8	0·3	0·2
Mol %	Benzoesäure	45	48	50	52	55	57	60	63	
	t_1	95	97	98	99	100·3	101	102·5	103·5	
	t_3	91	91	90	90	90	89	—	—	
	z_3	0·4	0·6	0·8	0·7	0·5	0·3	—	—	
Mol %	Benzoesäure	65	66·6	68	70	73	80	90	100	
	t_1	104	104·3	103·5	102	102	107·5	114·5	121	
	t_2	—	—	—	—	—	100	99	—	
	z_2	—	—	—	—	1·3	0·7	0·5	—	

Die primäre Ausscheidung dieser Kristalle findet aus allen flüssigen Mischungen im Intervall 40—70 Mol % Benzoesäure statt. Jedoch bemerkt man im Intervall 40—66·6 Mol %, bei Abkühlung dieser Kristalle, eine Haltezeit auf den Abkühlungskurven bei der Temperatur von 91·5°. Die Bestimmung der Zeitdauer der Übergangskristallisation ergab ein Maximum für die Mischung mit der Konzentration von 50 Mol % Benzoesäure (Dreieck $d\,e\,f$), woraus man schließen kann, daß die Komponenten außer dem Dibenzoat noch eine andere Verbindung — das Monobenzoat ($o\text{-}C_6H_4[NH_2]_2 \cdot C_6H_5COOH$) bilden, in welche die Kristalle des Dibenzoats beim Abkühlen bis zu der Übergangstemperatur von 91·5° übergehen. Die Kristalle des Monobenzoats scheiden sich aus den geschmolzenen Mischungen im Intervall 27—40 Mol % Benzoesäure aus.

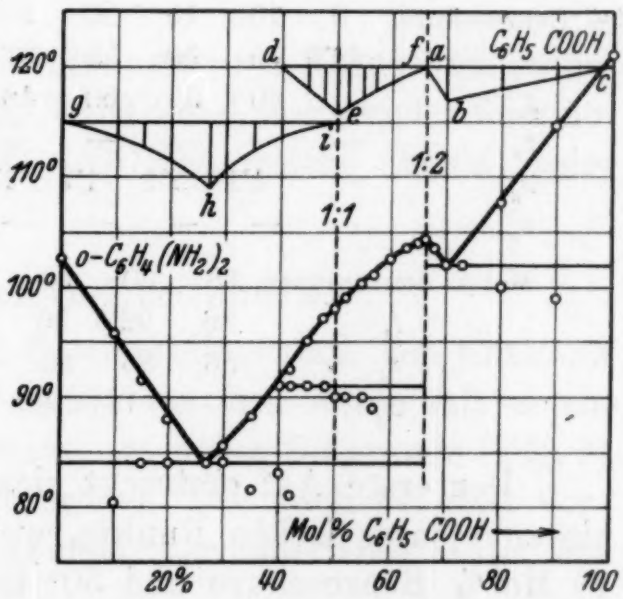


Fig. 1. Schmelzdiagramm des binären Systems o-Phenylendiamin-Benzoesäure.

Bei der Mischung mit der Konzentration von 42 Mol % Benzoesäure ist es gelungen nicht nur die Übergangskristallisation bei 91·5°, sondern auch die eutektische Kristallisation bei 84° (mit Unterkühlung bis 81°) zu beobachten. Bei dieser Temperatur kristallisieren die eutektischen Mischungen, welche das Mono-

benzoat mit reinem o-Phenyldiamin bildet. Der eutektische Punkt selbst liegt bei der Konzentration von 27 Mol% Benzoesäure. Dem anderen eutektischen Punkte zwischen Dibenzoat und Benzoesäure entsprechen die Koordinaten: 70 Mol% Benzoesäure und 102°. Die relative Kristallisationsdauer bei den eutektischen Temperaturen ist durch die Dreiecke *abc* und *ghi* dargestellt.

m-Phenylendiamin—Benzoesäure.

Bei KREMANN, WEBER und ZECHNER besteht das Diagramm dieses Systems aus drei Ästen, wobei man auf dem mittleren ein, dem äquimolekularen Verhältnis der Komponenten entsprechendes Maximum beobachtet. Unser Diagramm (Fig. 2) besteht aus vier Ästen, wobei auf keinem der mittleren Äste ein Maximum beobachtet werden konnte.

m-Phenylendiamin-Benzoesäure

Mol% Benzeosäure	0	10	15	20	30	35	40	43	47	50	53	56
t_1	62·5	55	50	55	67·5	73	75	77	79·5	81·3	83	85
t_2	—	50	50	50	48	47	45	43	—	—	—	73
t_3	—	—	—	—	—	—	—	75	75	74·5	74	—
z_2	—	1·1	2·1	1·7	1·2	0·9	0·6	0·4	—	—	—	—
z_3	—	—	—	—	—	—	—	0·3	0·6	0·8	0·6	—

Mol% Benzoesäure	58	60	63	66·6	70	75	80	90	100
t_1	86	92·5	96	98·5	101	104	107·2	114	121
t_4	86	86	86	86	84	81	80	75	—
z_4	—	0·6	0·8	1·0	0·6	0·4	0·3	—	—

Der erste Ast erstreckt sich von reinem m-Phenylendiamin bis zum eutektischen Punkte, welcher bei der Konzentration von 15 Mol% Benzoesäure und 50° liegt.

Der zweite Ast erstreckt sich vom eutektischen Punkte bis zu dem Übergangspunkte, welcher bei der Konzentration von 40 Mol% Benzoesäure und 75° liegt. Um die Zusammensetzung der Verbindung, welche diesem Aste entspricht, festzustellen, wurde die Zeitdauer der Kristallisation bei der Übergangstemperatur von 75° bestimmt. Das Maximum der Zeitdauer zeigte sich bei der Konzentration von 50 Mol%, woraus hervorgeht, daß sich im Intervall 15—40 Mol% Benzoesäure Kristalle der äquimolekularen Verbindung, welche unter 75° beständig ist und oberhalb dieser Temperatur zerfällt, ausscheiden.

Der dritte Ast erstreckt sich von 40 Mol% bis zu dem Übergangspunkt, welchem die Koordinaten: 58 Mol% Benzoe-

säure und 86° entsprechen. Längs diesen Astes scheiden sich Kristalle der zweiten Verbindung aus. Um deren Zusammensetzung festzustellen, wurde die Kristallisationsdauer der Mischungen bei 86° untersucht. Das Maximum der Zeitdauer zeigte sich bei 66·6 Mol % Benzoesäure, was der Zusammensetzung 1 Mol m-Phenylendiamin zu 2 Molen Benzoesäure entspricht.

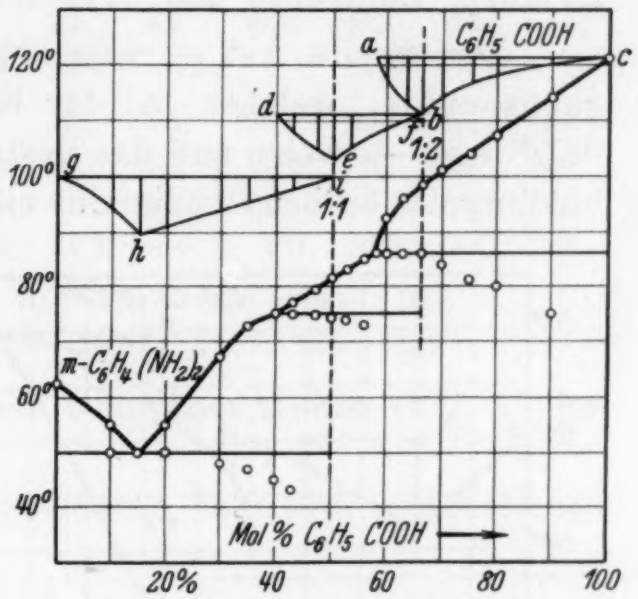


Fig. 2. Schmelzdiagramm des binären Systems m-Phenylendiamin-Benzoesäure.

Der vierte Ast erstreckt sich von 58 Mol % bis zur reinen Benzoesäure.

Auf diese Weise bildet das m-Phenylendiamin, ähnlich dem Orthoisomeren mit Benzoesäure im Kristallzustand zwei Verbindungen: m-Phenylendiaminomonobenzoat ($m\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 \cdot C_6H_5COOH$) und m-Phenylendiaminodibenzoat ($m\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot COOH$), welche beide beim Schmelzen zerfallen.

o-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Zum Unterschied von dem Zustandsdiagramm von KREMANN und Mitarbeitern, bei welchen dieses aus drei Ästen mit einem Maximum am mittleren Ast besteht, ist unser Diagramm (Fig. 3) aus vier Ästen zusammengesetzt, wobei, wie auch bei dem vorhergehenden Diagramm, auf keinem der mittleren Äste ein Maximum zu beobachten ist.

o-Phenylendiamin-Zimtsäure

Mol %	Zimtsäure	0	10	20	30	40	45	47
	t_1	102	96	87·5	93	96	97	97·5
	t_2	—	87·5	87·5	87·5	87·5	—	—
	z_2	—	0·8	1·7	1·1	0·4	—	—
Mol %	Zimtsäure	50	53	55	58	60	63	65
	t_1	98·5	99·5	100	101	101·5	102	102
	t_3	98·5	98·5	98	96·5	—	—	—
	z_3	1·7	1·2	0·9	—	0·5	—	—

Mol %	Zimtsäure	66·6	69	70	73	75	78	80	90	100
	t_1	102·5	105	106	109	110	113·8	115	125	132
	t_4	102·5	102·5	102	100	99	100	100·5	—	—
	z_4	—	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	—	—

Der erste Ast erstreckt sich von reinem o-Phenylendiamin bis zum eutektischen Punkte, welcher bei der Konzentration von 20 Mol % Zimtsäure und 87·5° liegt.

Der zweite Ast — vom eutektischen Punkte bis zum Übergangspunkte, welcher bei der Konzentration von 50 Mol % und 98·5° liegt — weist auf das Bestehen einer äquimolekularen Verbindung des o-Phenylendiamins mit Zimtsäure hin. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde auch durch die Bestimmung der Kristallisationsdauer bei der Übergangstemperatur von 98·5° (Dreieck *def*) bestätigt.

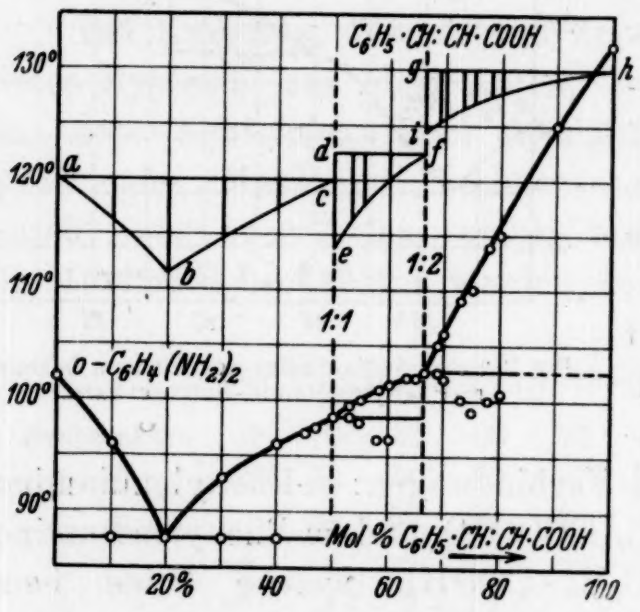


Fig. 3. Schmelzdiagramm des binären Systems o-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Der dritte Ast erstreckt sich von 50 Mol % bis zum anderen Übergangspunkte, welcher bei der Konzentration von 66·6 Mol % Zimtsäure und 102·5° liegt.

Entlang dieses Astes scheiden sich Kristalle der Verbindung, welche aus 1 Mol o-Phenylendiamin und 2 Molen Zimtsäure zusammengesetzt ist, aus. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist ebenfalls durch die Untersuchung der Kristallisationsdauer bei der Übergangstemperatur von 102·5° (Dreieck *gih*) bestätigt worden.

Der vierte Ast erstreckt sich von 66·6 Mol % bis zur reinen Zimtsäure.

Unseren Untersuchungen gemäß bildet das o-Phenylendiamin mit Zimtsäure im Kristallzustand zwei Verbindungen:

1. o-Phenylendiamino-monocinnamylat, $o\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO$
2. o-Phenylendiamino-dicinnamylat, $o\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$.

m-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Nach Kremann, Weber und Zechner besteht das Zustandsdiagramm dieses Systems aus zwei sich im eutektischen Punkte schneidenden Ästen. Dies würde bedeuten, daß m-Phenylendiamin mit Zimtsäure im Kristallzustand keine Verbindung bildet.

m-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Mol %	Zimtsäure	0	10	20	25	30	33·3	35	38	40
	t_1	62	55	49	46	53·5	55	55·5	56·5	57
	t_2	—	45	45	46	42	42·5	40	44	—
	z_2	—	0·6	1·6	2·2	1·4	—	1·0	—	—
Mol %	Zimtsäure	45	47	50	53	55	58	60	63	65
	t_1	72	79	82·5	88	91	95·5	98	100	104
	t_3	58	57·5	56	53	55	51	56	51·5	61
	z_3	0·6	1·0	1·3	1·2	—	1·0	0·8	0·7	—

Mol %	Zimtsäure	66·6	70	73	80	90	100
	t_1	105	107	110	118	125	132

Das Diagramm, welches wir bekommen haben (Fig. 4), besteht aus drei Ästen:

1. Vom reinen m-Phenylendiamin bis zum eutektischen Punkte, bei der Temperatur von 46° und der Konzentration von 25 Mol % Zimtsäure.

2. Vom eutektischen Punkte bis zum Übergangspunkte bei der Konzentration 43 Mol % Zimtsäure und 58°. Die Bestimmung der relativen Kristallisationsdauer der Mischungen bei 58° ergab ein Maximum für die Mischung mit 50 Mol %. Daraus kann man schließen, daß sich im Intervall 25—43 Mol % Zimtsäure die äquimolekulare Verbindung der beiden Komponenten ausscheidet.

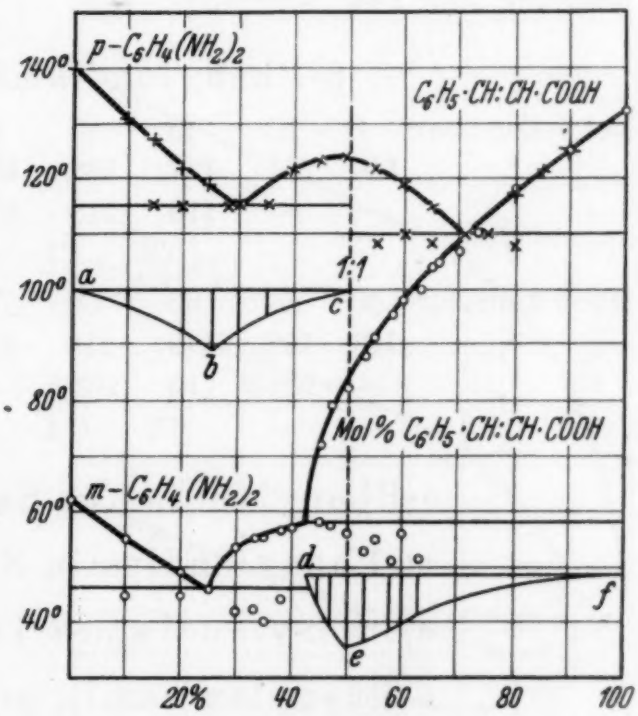


Fig. 4. Schmelzdiagramme binärer Systeme
m-Phenylendiamin-Zimtsäure oooo
p-Phenylendiamin-Zimtsäure ××××

3. Der dritte Ast erstreckt sich vom Übergangspunkte bis zu reinem m-Phenylendiamin.

Aus dem Diagramm geht hervor, daß die Komponenten im Kristallzustand bei Temperaturen unterhalb 58° die Verbindung m-Phenylendiamino-monocinnamylat

$$(m\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot COOH),$$

welche beim Schmelzen oberhalb 58° zerfällt, bilden.

p-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Dieses System vollständig zu ermitteln ist deshalb KREMANN und Mitarbeitern nicht gelungen, weil bei ihnen die Mischungen

im Intervall 40—67 Gew.% Zimtsäure stark zerfielen. Deshalb konnten sie auch zu keinen bestimmten Schlüssen über die chemische Natur dieses Systems kommen.

Unser Diagramm dieses Systems (Fig. 4) ist sehr ähnlich dem Diagramm des Systems p-Phenylendiamin-Benzoesäure[3]. Es besteht aus drei Ästen. Der mittlere hat ein Maximum bei der Konzentration von 50 Mol% und ist von den seitlichen Ästen durch eutektische Punkte getrennt, welchen folgende Koordinaten entsprechen: *a)* 30 Mol% Zimtsäure und 115° und *b)* 71 Mol% Zimtsäure und 110°.

Der mittlere Ast weist auf die Bildung der äquimolekularen Verbindung p-Phenylendiamino-monocinnamylat

$$(p\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 \cdot C_6H_5CH:CH \cdot COOH),$$

welches bei 124° schmilzt, hin.

p-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Mol% Zimtsäure	0	10	15	20	25	28	30	35	40	45
t_1	140	131	127	122	119	—	115	—	122	123·5
t_2	—	—	115	115	114	115	115	115	—	—
z	—	—	0·8	1·1	1·8	—	1·7	1·0	—	—
Mol% Zimtsäure	50	55	60	65	71	75	80	85	90	100
t_1	124	122	119	115	110	110	117·5	121·5	125	132
t_2	—	108·5	110	108·5	—	—	108	—	—	—
z	—	—	0·3	0·4	0·7	0·6	0·4	—	—	—

o-Phenylendiamin-Salol.

m-Phenylendiamin-Salol.

o-Phenylendiamin-Thymol.

o-Phenylendiamin-p-Phenylendiamin.

Die sechs Systeme, welche weiter unten angeführt sind, kann man in zwei Gruppen einteilen. In die erste Gruppe gehören: o-Phenylendiamin-Salol (Fig. 5), m-Phenylendiamin-Salol (Fig. 5), o-Phenylendiamin-Thymol (Fig. 6) und o-Phenylendiamin-p-Phenylendiamin (Fig. 6).

o-Phenylendiamin-Salol.

Mol% Salol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
t_1	102	97	93	89	86	82	78	72	63	48	40
t_2	—	—	—	39	40	40	40	40	40	40	40
z	—	—	—	0·5	0·6	0·7	0·8	1·1	1·2	1·3	1·4

[3] N. Pušin und F. Vilović, loc. cit.

m-Phenylendiamin-Salol.

Mol % Salol	0	15	20	40	60	75	80	85	90	95	100
t_1	63	57·5	55·5	48	41	36·2	35	36·2	37·5	40	43
t_2	—	—	35	34	35	—	35	—	—	—	—

o-Phenylendiamin-Thymol.

Mol % Thymol	0	10	20	30	40	50	60	70	75	80	90	100
t_1	102	97	91·5	85·5	78·5	70	55	38	29·5	35·5	44·5	51
t_2	—	—	—	28·5	29	29	29·5	29·5	29·5	26	—	—
z	—	—	—	0·7	1·0	1·1	1·7	2·1	2·4	1·2	—	—

o-Phenylendiamin-p-Phenylendiamin.

Mol % p-Phenylendiamin	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	102	95	88·5	82	92	102	110·8	118	126	134	140
t_2	—	80	82	82	82	82	81	78	75	72	—
z	—	—	1·6	2·4	1·8	1·5	1·3	0·7	0·4	0·2	—

Das Zustandsdiagramm eines jeden dieser vier Systeme besteht aus zwei Ästen, welche sich im eutektischen Punkte schneiden. Diesem entsprechen folgende Koordinaten:

In dem System o-Phenylendiamin-Salol 95 Mol % Salol und 40°;

In dem System o-Phenylendiamin-Thymol 75 Mol % Thymol und 29·5°;

In dem System m-Phenylendiamin-Salol 80 Mol % Salol und 35·5°;

In dem System o-Phenylendiamin-p-Phenylendiamin 30 Mol % p-Phenylendiamin und 82°.

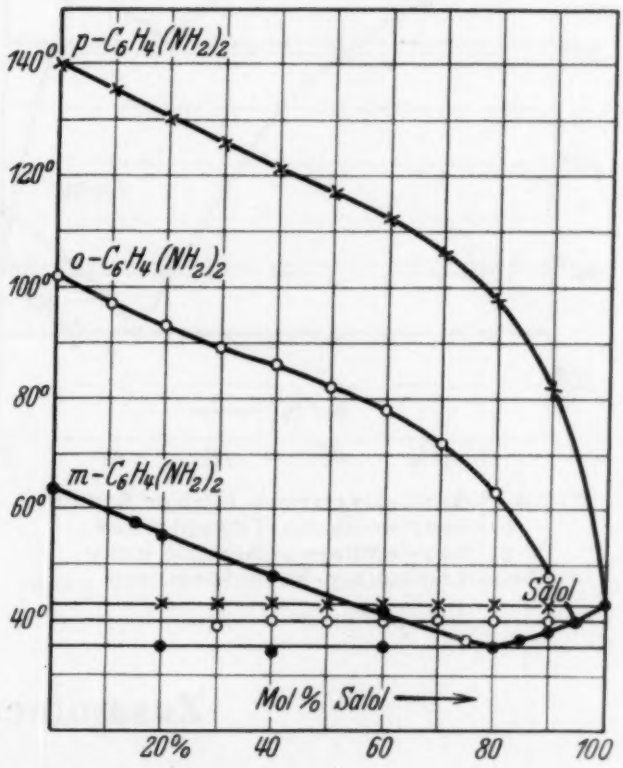


Fig. 5. Schmelzdiagramme binärer Systeme
o-Phenylendiamin-Salol ○○○○
m-Phenylendiamin-Salol ●●●●
p-Phenylendiamin-Salol ××××

p-Phenylendiamin-Salol.
p-Phenylendiamin-Menthol.

In die zweite Gruppe gehören die Systeme p-Phenylendiamin-Salol (Fig. 5) und p-Phenylendiamin-Menthol (Fig. 6).

p-Phenylendiamin-Salol.

Mol % Salol	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ϑ_1	—	—	—	43	43	43	43	43	43	43	43	43
ϑ_2	140	137·8	135·5	130	125·5	121	117	112	106	98	82	43

p-Phenylendiamin-Menthol.

Mol % Menthol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
t_1	140	137·5	135	133	130·5	128·5	127	120	107	85·5
t_2	—	—	39	39	39	40	40	40	41	41
z	—	—	—	—	—	1·0	1·3	1·4	1·6	2·3

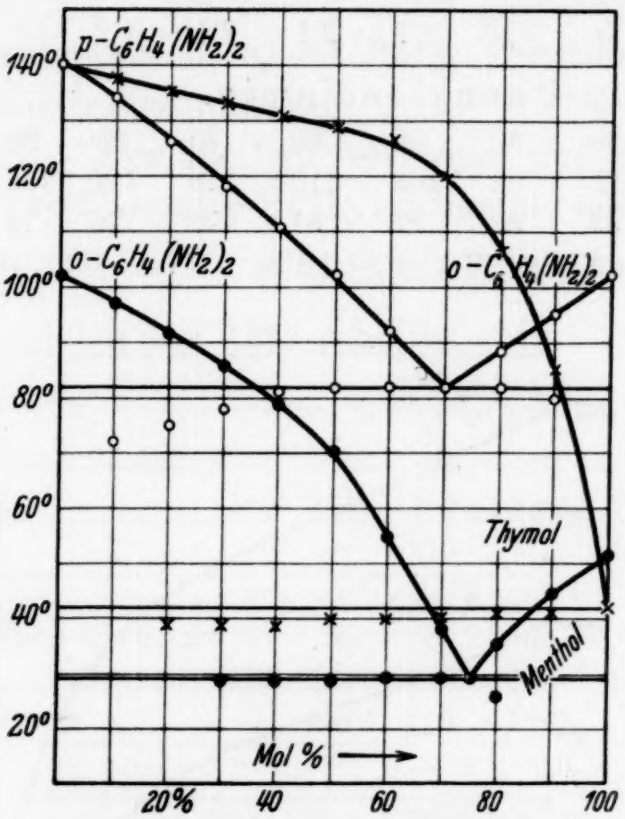


Fig. 6. Schmelzdiagramme binärer Systeme
o-Phenylendiamin-Thymol ●●●●
p-Phenylendiamin-Menthol ××××
o-Phenylendiamin-p-Phenylendiamin ○○○○

Das Zustandsdiagramm dieser Systeme besteht aus einem vom p-Phenylendiamin zum Salol bzw. Menthol herabsteigendem Ast. Aus diesen Diagrammen geht hervor, daß sich das p-Phenylendiamin weder in Salol noch in Menthol in irgendwie merklichen Mengen löst. Es muß bemerkt werden, daß die Mischungen, welche Salol enthalten, besonders die Mischung von Salol mit p-Phenylendiamin, zu starker Unterkühlung neigen. Deshalb wurde das Gleichgewicht im letzten System ausschließlich durch Untersuchung der Temperatur des vollständigen Schmelzens der kristallisierten Mischung bestimmt.

Zusammenfassung.

Mittels der Methode der thermischen Analyse wurden die Zustandsdiagramme von elf binären Systemen, einerseits aus isomeren Phenylendiaminen und anderseits aus Benzoesäure, Zimtsäure, Salol, Thymol und Menthol zusammengesetzt, untersucht.

Es wurde bewiesen:

1. daß die beiden Säuren, Benzoesäure und Zimtsäure, mit jedem der isomeren Phenylendiamine Verbindungen äquimolekularer Zusammensetzung bilden. Dabei schmelzen die Verbindungen mit dem p-Isomeren ohne zu zerfallen und die Verbindungen mit dem o- und m-Isomeren unter Zerfall in die Komponenten.

2. Außer den äquimolekularen Verbindungen bildet Benzoe-

säure mit o- und m-Phenylendiamin und die Zimtsäure nur mit dem o-Isomeren Verbindungen, welche nach dem Typus: 1 Mol Diamin zu 2 Molen Säure zusammengesetzt sind. Von diesen drei Verbindungen schmilzt nur das o-Phenylendiamino-dibenzoat ohne zu zerfallen.

3. Salol bildet mit allen drei isomeren Phenylendiaminen, Thymol mit dem Ortho-, Menthol mit dem Paraisomeren, und o-Phenylendiamin mit p-Phenylendiamin im Kristallzustand nur Gemenge zweier Kristallarten.

Berichtigung zur Arbeit

„Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander"

Von

I. N. Stranski und L. Krastanow[1]

In der angeführten Arbeit ist bei der Angabe der $\varkappa$-Werte ein häßlicher Fehler aus Versehen hineingekommen.
Anstatt:

$$\varkappa_1 = (0{\cdot}2226 + 1{\cdot}0976)\frac{e^2}{\delta^2} = 11{\cdot}64 \cdot 10^{-6}\ \text{erg/}cm\ \text{(S. 356)},$$

$$\varkappa_{2-3} = (0{\cdot}3488 + 2{\cdot}3197)\frac{e^2}{\delta^2} = 15{\cdot}67 \cdot 10^{-6}\ \text{erg/}cm\ \text{und}$$

$$\varkappa_{2-5} = (0{\cdot}6111 + 4{\cdot}7717)\frac{e^2}{\delta^2} = 24{\cdot}41 \cdot 10^{-6}\ \text{erg/}cm\ \text{(S. 358)},$$

soll es heißen:

$$\varkappa_1 = (0{\cdot}2226 - 0{\cdot}0641)\frac{e^2}{\delta^2} = 11{\cdot}64 \cdot 10^{-6}\ \text{erg/}cm,$$

$$\varkappa_{2-3} = (0{\cdot}3488 - 0{\cdot}1355)\frac{e^2}{\delta^2} = 15{\cdot}67 \cdot 10^{-6}\ \text{erg/}cm\ \text{und}$$

$$\varkappa_{2-5} = (0{\cdot}6111 - 0{\cdot}2788)\frac{e^2}{\delta^2} = 24{\cdot}41 \cdot 10^{-6}\ \text{erg/}cm.$$

[1] S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **146** (1938) 797; Mh. Chem. **71** (1938) 351.

Derivate der Pyridin-3-sulfosäure

Von

G. Machek

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 28. 5. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 13. 10. 1938)

Im folgenden sind einige Abkömmlinge der Pyridin-3-sulfosäure von säureamidartigem Charakter besprochen, Derivate, die mit dem Ziel biologisch wirksame und brauchbare Substanzen der Pyridinreihe zu erhalten, synthetisiert wurden. Wenn die erwarteten und erhofften biologischen Eigenschaften an den zu beschreibenden Körpern auch nicht festgestellt werden konnten, so ergab sich im Verlauf der Arbeit doch die eine oder andere, in vornehmlich pharmakologischer Hinsicht bemerkenswerte Tatsache, die eine Veröffentlichung zweckmäßig und gerechtfertigt erscheinen ließ.

Der synthetische Weg, der zur Zielerreichung beschritten wurde, war der allgemein gangbare, nämlich Sulfurierung von Pyridin unter geeigneten Bedingungen zur Pyridin-3-sulfosäure, Chlorierung dieser und endlich Umsatz des so erhaltenen Pyridin-3-sulfosäurechlorides mit der Aminkomponente zum gewollten Säureamid.

Die Sulfurierung des Pyridins wurde seinerzeit durch tagelanges Erhitzen im Bombenrohr [1] in mühseliger und zeitraubender Arbeit bei ziemlich schlechter Ausbeute durchgeführt. In der Folgezeit wurden der Reihe nach Aluminiumsulfat [2], Vanadylsulfat [3], metallisches Quecksilber [4] und dessen Salze, vor allem aber basisches Quecksilber-2-sulfat [5] als Katalysatoren dem Sulfurierungsprozeß beigefügt, wodurch, entsprechend der beschleunigenden Wirkung der Zusatzstoffe nicht nur eine Verkürzung der Reaktionszeit, sondern Hand in Hand damit auch eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur bei meist besseren Ausbeuten erreicht wurde. Die für diese Arbeiten benötigte

---

[1] O. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges., **15** (1882) 62; **16** (1883) 1183; 17 (1884) 763.

[2] H. Weidel und E. Murmann, Mh. Chem., **16** (1895) 751.

[3] H. Meyer und W. Ritter, Mh. Chem., **35** (1914) 765.

[4] I. G. Farben, Chem. Zbl., **1930**, II, 2576, F. P. 685.062.

[5] I. G. Farben, O. Wulff, Chem. Zbl., **1932**, I, 1928, D. R. P. 541.036, Kl. 12*p*; A. I. P. van Gastel und I. P. Wibaut, Chem. Zbl., **1934**, II, 3955.

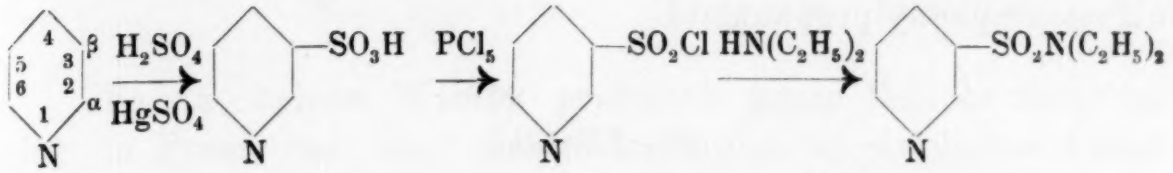
Pyridin-3-sulfosäure wurde nach anfänglich anderen Versuchen schließlich nur mehr mit dem Quecksilber-2-sulfat als Beschleuniger hergestellt, über das Bariumsalz gereinigt und als freie Säure den weiteren Arbeiten zugeführt, da, wie gleich erwähnt werden wird, das Natriumsalz für den folgenden Arbeitsgang unbrauchbar war. Bei der Sulfurierung konnten die Angaben von GASTELWIBAUT im allgemeinen bestätigt werden. Allerdings zeigte es sich, daß auch bei Temperaturen bis zu 240 und 250° fast nur die Pyridin-3-sulfosäure entsteht. Die Ausbeute war einigermaßen schwankend und bewegte sich im Durchschnitt zwischen 35 und 40% an freier, analysenreiner Säure; in einem Fall erzielte ich auch 47%, ohne diese bessere Ausbeute begründen und nochmals erreichen zu können.

Die Chlorierung der Pyridin-3-sulfosäure zum entsprechenden Sulfochlorid bereitete anfangs insoferne Schwierigkeiten, als es nicht möglich war, etwa in Analogie zur Pyridin-2-sulfosäure zum Ziele zu kommen. Das zur Chlorierung dieser isomeren Säure gut brauchbare Benzotrichlorid[6] erwies sich sowohl dem Natriumsalz der β-Säure, als auch der freien Sulfosäure selbst gegenüber völlig wirkungslos. Daß Thionylchlorid mit der Pyridin-3-sulfosäure nicht zur Reaktion zu bringen ist, betonen schon MEYER und SCHLEGL[7], eine Erkenntnis, die, wie zu erwarten war, auch für das Natriumsalz bestätigt werden konnte. Also mußte ich wieder auf das Phosphorpentachlorid zurückgreifen, mit dem zwar nicht das Natriumsalz, wohl aber die absolut trockene, freie Pyridin-3-sulfosäure bei Temperaturen ab ca. 110° unter Verflüssigung zu reagieren beginnt. Der Sulfurierungsprozeß kann dann bei Temperatursteigerung bis auf 140° unter starker Salzsäureabspaltung und Phosphoroxychloridbildung zu Ende geführt werden. Versuche, das offenbar gebildete Pyridin-3-sulfochlorid zu isolieren, schlugen fehl. Vakuumdestillation führt zu plötzlicher Zersetzung des Kolbeninhaltes, ohne daß zuvor nennenswerte Destillation des sicher entstandenen Sulfochlorides erzwungen werden konnte. So mußte ich notwendigerweise auf die Isolierung und Reindarstellung des Pyridin-3-sulfochlorides und damit auch auf seine nähere Beschreibung verzichten und versuchen, das offenbar leicht zersetzbare Säurechlorid möglichst rasch nach seiner Bildung weiterzuverarbeiten, wie dies bei den

[6] I. G. FARBEN, Chem. Zbl., **1933**, I, 2173, F. P. 739.290; Chem. Zbl., 1933, II, 1430, D. R. P. 574.836, Kl. 12*o*.

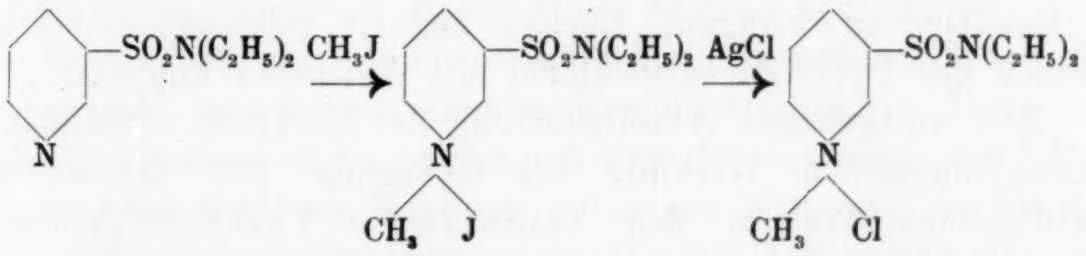
[7] H. MEYER und K. SCHLEGL, Mh. Chem., **34** (1913) 577.

im allgemeinen ja sehr reaktionsfähigen Säurechloriden vielfach gepflogen wird. In der Tat gelang es so, das als Zwischenprodukt gebildete und nicht isolierte Pyridin-3-sulfochlorid beispielsweise mit Diäthylamin, α-Phenyl-β-aminopropan und auch Ammoniak in einem Reaktionsgang umzusetzen, entsprechend nachstehender, für das Diäthylamin gegebener Reaktionserfolge:



Die für diesen Umsatz gewählten Reaktionsbedingungen werden im Versuchsteile ausführlich beschrieben.

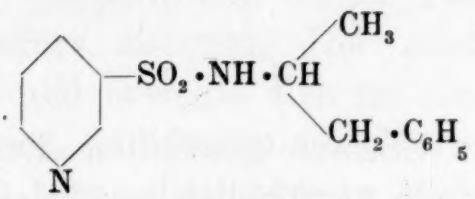
Das Diäthylamid der Pyridin-3-sulfosäure war schwer ganz analysenrein zu erhalten; es gelang dies erst über das in reinem Zustande gewinnbare, wenn auch hygroskopische und schon durch Wasser zersetzbare Hydrochlorid, wobei allerdings erhebliche Verluste an Substanz unvermeidlich sind. Da dieses Pyridindiäthylsulfamid praktisch wasserunlöslich ist, für therapeutische Zwecke aber wasserlösliche Substanzen erwünschter sind, wurde versucht, das Diäthylamid in sein Chlormethylat überzuführen. Dieses Ziel ist über das entsprechende Jodmethylat erreichbar. Letzteres kann in glatter Reaktion aus dem Pyridindiäthylsulfamid und überschüssigem Jodmethyl im Bombenrohr bei zirka 100° erhalten werden und läßt sich nach erfolgter Reinigung in ebenso glattem Umsatz mit frisch gefälltem Silberchlorid in das sehr hygroskopische, also leicht wasserlösliche Chlormethylat umwandeln. Die Überführung des freien Diäthylsulfamides in sein Chlormethylat ist somit in theoretischer Ausbeute durchführbar:



Allerdings wird damit seine pharmakologische Wirkung, über die anschließend in einer Zusammenfassung vor dem Versuchsteil berichtet ist, weitgehend herabgesetzt. Diese unerwartete Erkenntnis erforderte eine Bestätigung an einer ähnlich gebauten, therapeutisch wirksamen und wohl erprobten Substanz, am Coramin, dem Diäthylamid der Nikotinsäure. Sein Chlormethylat wird auch, wie das eben beschriebene des Pyridin-

diäthylsulfamides über das Jodmethylat in gleich guter Ausbeute erhalten und erbringt durch seine pharmakologische Unwirksamkeit in der Tat die gewünschte Bestätigung für die vordem erwähnte Erkenntnis.

Das aus dem Pyridin-3-sulfochlorid und dem α-Phenyl-β-aminopropan in etwa 50%iger Ausbeute erhältliche Pyridin-3-sulfosäure-phenylpropanamid



ist, ohne den Umweg über das Hydrochlorid beschreiten zu müssen, leicht analysenrein erhältlich und kann als Chlormethylat (wieder über das Jodmethylat) in wasserlösliche Form gebracht werden.

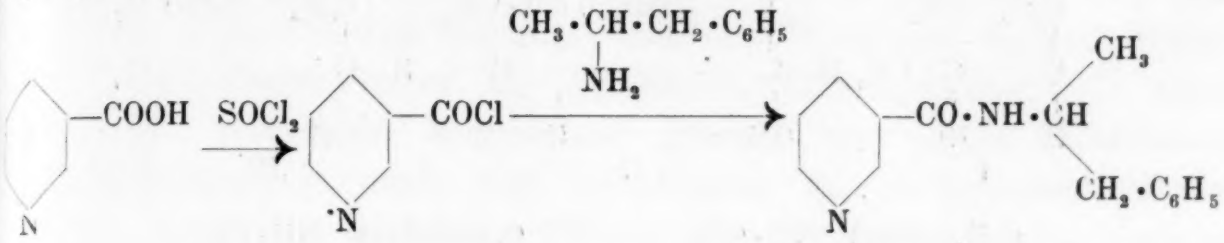
Etwas schlechter gelingt der Umsatz des Pyridin-3-sulfochlorides mit freiem Ammoniak, dies wohl deshalb, weil es nicht möglich ist, für diese Reaktion ein indifferentes, das heißt mit dem Säurechlorid nicht reagierendes Mittel zu finden, in dem Ammoniak löslich wäre. Da dieses Pyridin-3-sulfamid pharmakologisch uninterressant war, wurde von dieser Substanz eine Prüfung unterlassen, wiewohl sie wasserlöslich ist.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß auch ein Versuch unternommen wurde, der die Synthetisierung des Ureides der Pyridin-3-sulfosäure zum Ziele hatte, welches Ziel aber nicht erreicht wurde. Das Pyridin-3-sulfochlorid war vielmehr, soweit wenigstens dieser eine Versuch erkennen ließ, mit dem Harnstoff nicht zur Reaktion zu bringen. Ebenso negativ blieb ein einmaliger Versuch des Pyridin-3-sulfochlorid mit Anilin zu kuppeln.

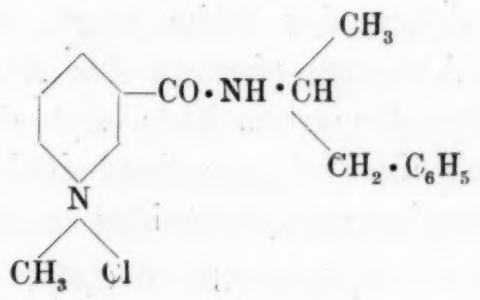
Die weitgehende Abschwächung der allenfalls vorhandenen, pharmakologischen Wirkung bei Übergang des dreiwertigen Pyridinstickstoffes in den fünfwertigen Pyridinringstickstoff beim analogen Chlormethylat wurde zur weiteren Stütze an noch einem Fall geprüft und bestätigt gefunden, nämlich am Nikotinsäurephenylpropanamid und seinem Chlormethylat. Dieses Amid wurde, ausgehend von der Nikotinsäure, über ihr durch Thionylchlorid gewinnbares Chlorid[8] durch Umsatz dieses

[8] H. Meyer, Mh. Chem., **22** (1901) 113; H. Meyer und R. Graf, Ber. dtsch. chem. Ges., **61** (1928) 2202.

(richtiger des Chlorid-chlorhydrates[9]) mit dem α-Phenyl-β-aminopropan erhalten:



Die in kaltem Wasser praktisch kaum lösliche Substanz wird in Form des über das Jodmethylat zugänglichen Chlormethylates



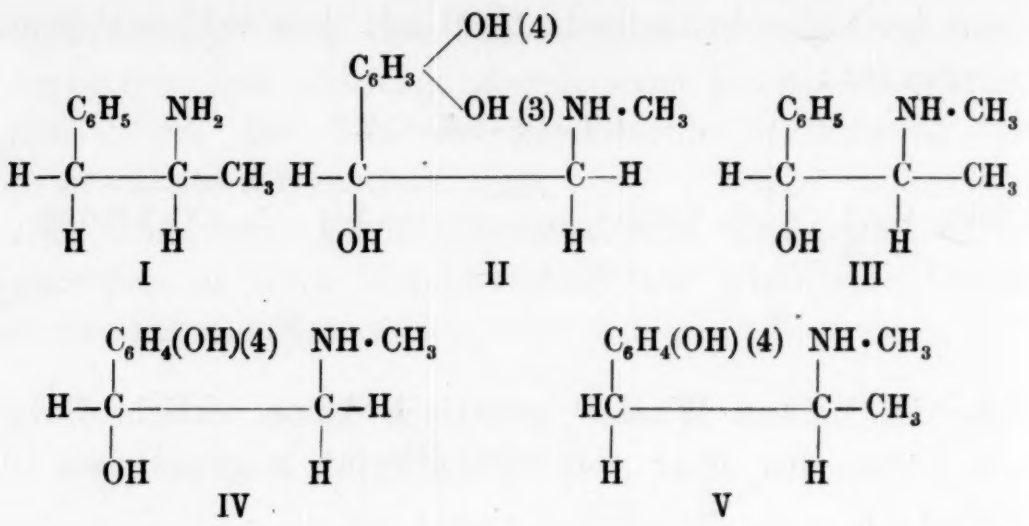
sehr gut wasserlöslich, hat in diesem Augenblick aber ihre pharmakologische Wirkung zur Gänze eingebüßt.

Anschließend folgt jetzt ein Bericht über das pharmakologische Verhalten der vordem beschriebenen Körper. Dabei betone ich, daß die diesbezügliche Prüfung der Substanzen im Laboratorium der Sanabo—Wien durch Herrn Dr. Ernst Kerschbaum vollzogen wurde, wie überhaupt die Anregung zu vorliegender Arbeit von der Sanabo ausgegangen ist. Der folgende Bericht ist also im wesentlichen eine Wiedergabe des von dort gegebenen Befundes, für dessen freundliche Überlassung der genannten Firma auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Es ist bekannt, daß das β-Pyridincarbonsäurediäthylamid, das Coramin, ein ausgezeichnetes Kreislaufmittel ist. Dann war es gewiß interessant zu prüfen, ob dem Diäthylamid der β-Piridinsulfosäure ähnliche Wirkung zukomme. Wenn wir die Formelbilder des α-Phenyl-β-aminopropans (I), des Adrenalins (II), des Ephedrins (III) und Sympathols (IV), endlich die des Veritols (V) betrachten, so ist der Gedanke naheliegend, daß ihre Gefäßwirkung durch die eigenartige, in all den genannten Körpern gleicherweise aufscheinende Atomgruppierung bedingt sein könnte:

---

[9] E. Späth und H. Spitzer, Ber. dtsch. chem. Ges., 59 (1926) 1477.



Es war nun sicher der Mühe wert, Körper zu synthetisieren, in denen die Atomgruppierung des Amides der β-Pyridinsulfosäure oder β-Pyridincarbonsäure mit der der fünf vorhin erwähnten Stoffe kombiniert ist, wie dies beispielsweise im Formelbild des Nikotinsäurephenypropanamides zum Ausdruck kommt



und diese so erhaltenen Substanzen in ihrer pharmakologischen Wirkung zu prüfen. Dabei war es natürlich nicht vorauszusehen, ob diese Anhäufung von physiologisch wirksamen Gruppen die gewollte Verstärkung der Wirkung, oder aber ihre Abschwächung bzw. völlige Aufhebung verursachen würde, trotzdem damit Körper aufgebaut sind, die im selben Molekül zwei wirksame und voraussichtlich verschiedenartig angreifende Gruppen tragen.

Der pharmakologischen Prüfung dienten zirka 100 *g* schwere, weiße Ratten, die mit den betreffenden Substanzen in meist 10 %iger wäßriger oder öliger Lösung subkutan injiziert wurden. Vorversuche ergaben, daß sämtliche, bisher klinisch verwendeten Präparate dieser Art, wie Coramin, Cardiazol, Neospiran bei den Tieren in obiger Versuchsanordnung gleichsinnige Reaktionen verursachen, bestehend in typischen, zentralen Erregungszuständen, die schließlich in starke Krämpfe übergingen und bei hoher Dosierung zum Tode führten. Diese drei erwähnten Stoffe sind also trotz ihrer chemischen Verschiedenheit imstande, qualitativ gleichartige Reaktionen auszulösen, womit die Gewähr gegeben schien, daß auf diese Weise auch andere, bisher noch nicht untersuchte Verbindungen hinsichtlich ihrer therapeutischen Verwendbarkeit geprüft werden können.

Das, wie erwähnt wasserunlösliche Diäthylamid der β-Pyridinsulfosäure wurde zunächst verfüttert und zeigte dabei eine dem peroral zugeführten Coramin ähnliche Wirkung. Später erwies sich Ölsäureäthylester als geeignetes Lösungsmittel für beide Stoffe, so daß die Möglichkeit geboten war diese Substanzen vergleichsweise auch per injektionem zu untersuchen. Dabei zeigte sich nun viel augenfälliger als bei der peroralen Zufuhr, daß die pharmakologische Wirkung des Diäthylamides der β-Pyridinsulfosäure sich von der des Coramins wohl unterscheidet, indem die zentralerregende Komponente des Symptomenkomplexes des Coramins gänzlich fehlt. Die Versuchstiere geben ohne ein Erregungs- und Krampfstadium zu durchschreiten allmählich mit einer Art hypnotischer Vergiftung zugrunde. Der Ersatz der Carboxylgruppe im Coramin durch die Sulfogruppe verändert mithin die biologische Wirksamkeit, die nun nur mehr narkotischer Natur ist. Das Chlormethylat dieses Pyridindiäthylsulfamides ist zwar gut wasserlöslich, ja sogar zerfließlich, zeigt aber selbst bei vierfacher Dosierung im Vergleich zur Muttersubstanz fast gar keine biologische Wirkung mehr, auch nicht mehr die oben erwähnte hypnotische. Dieser Verlust der pharmakologischen Wirkung bei Überführung des Pyridinstickstoffes in die fünfwertige Form wurde auch beim Coramin-chlormethylat beobachtet. Auch da ergab sich, daß selbst das vierfache jener Dosis, die beim Coramin bereits tötlich war, keinerlei sichtbare Erscheinungen am Versuchstier verursacht. Die biologische Wirkung des Coramins ist in seinem Chlormethylat nahezu ausgelöscht. Ist schon das Diäthylamid der Pyridin-3-sulfosäure schwer wasserlöslich, umsomehr dann das Phenylpropanamid. Das lösliche Chlormethylat dieser letzteren Substanz zeigte im Tierexperiment keinerlei kennzeichnende Wirkungen, ein Befund, der eigentlich vorauszusehen war, da ja eine allenfalls vorhandene Wirksamkeit der Muttersubstanz durch den fünfwertigen Pyridinstickstoff weitgehend herabgesetzt worden sein dürfte.

Diese weitgehende Abschwächung biologischer Eigenschaften bei Übergang des dreiwertigen in den fünfwertigen Pyridinstickstoff wurde endlich in noch einem Fall bestätigt, nämlich am Nikotinsäurephenylpropanamid und dem Chlormethylat dieses Amides. Die Grundsubstanz ist in kaltem Wasser kaum löslich, wohl aber in Ölsäureäthylester. Ein Kubikzentimeter einer 5 %igen, derartigen Lösung wurde den Ratten subkutan verabreicht. Nach 30 Minuten traten Lähmungserscheinungen der hinteren Extremi-

täten, sowie leichte Unregelmäßigkeiten in der Atmung, aber keine Erregungszustände auf. Nach 60 Minuten hält die Lähmung noch an, das Tier ist sehr apathisch. Nach $2^1/_4$ Stunden ist weitgehende Erholung festzustellen, die Lähmungserscheinungen sind abgeklungen und nach 4 Stunden ist der Normalzustand vollkommen wiederhergestellt. Das Nikotinsäurephenylpropanamid-Chlormethylat wurde in analoger Konzentration und Dosierung verabfolgt und verursacht anfangs höchstens schwache Unregelmäßigkeit der Atmung aber keinerlei Lähmungserscheinungen; nach 1 Stunde hat sich das Tier gänzlich erholt. Also wieder dasselbe Bild, wie in den zuvor geschilderten Fällen. Das Nikotinsäurephenylpropanamid hat noch schwach narkotische Wirkung, während seinem Chlormethylat selbst diese mangelt. Überdies ist augenfällig, daß dieses Amid der Nikotinsäure weder die dem Coramin (das ja auch ein Amid der Nikotinsäure ist) eigene, zentralerregende Wirkung besitzt, noch die in der Hauptsache gleichfalls zentralstimulierende Wirkung des α-Phenyl-β-aminopropans, das als zweite Komponente im Präparat vorliegt. Die Anhäufung physiologisch aktiver Gruppen hat in diesem Fall also nicht die erdachte Verstärkung pharmakologischer Wirksamkeit, sondern vielmehr ihre fast völlige Auslöschung mit sich gebracht. Daß für die Coraminwirkung die Atomgruppe $-CON\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ allein maßgebend sei, ist wohl nicht anzunehmen, weil dann ja auch etwa Diäthylacetamid $CH_3 \cdot CON(C_2H_5)_2$ physiologisch wirksam sein müßte. Eine diesbezügliche Prüfung hat aber das Gegenteil erwiesen, so daß wohl anzunehmen ist, daß diese Säureamidgruppe biologisch nur in ganz bestimmter Molekülanordnung wirkt.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Pyridin-3-sulfosäure (β-Pyridinsulfosäure).

In 130 *g* rauch. Schwefelsäure (20 % SO_3), versetzt mit 0·7 *g* bas. Quecksilber-2-sulfat werden vorsichtig 20 *g* Pyridin (frisch destilliert) eingetragen und diese Mischung 12 bis 14 Stunden auf zirka 230° erhitzt; nach dem Erkalten in überschüssiges Wasser eingießen, mit festem Bariumcarbonat neutralisieren, filtrieren und die eingeengte Lösung des Bariumsalzes der Sulfosäure mit Tierkohle entfärben. Anschließend wird bis zur

Trockene eingedampft. Der gewogene Rückstand wird mit der Formel $C_5H_4N \cdot SO_3ba \cdot 2H_2O$ ($ba = {}^1/_2 Ba$) entsprechenden Menge Schwefelsäure zersetzt, vom Bariumsulfat abfiltriert, das Filtrat wiederum mit Tierkohle entfärbt und die nun wasserklare Lösung der freien Pyridin-3-sulfosäure bis zur Kristallisation eingeengt. Ausbeute 35—40%.

4·385 *mg* Sbst.: 6·064 *mg* CO_2, 1·284 *mg* H_2O. — 6·161 *mg* Sbst.: 0·502 cm^3 N (710 *mm*, 15°).

$C_5H_5O_3NS$. Ber. C 37·71, H 3·17, N 8·80.
Gef. „ 37·72, „ 3·28, „ 9·02.

GASTEL-WIBAUT geben als Schmp. 357° an. Die analysenreine Säure schmilzt jedoch unscharf bei 365—370°; ein scharfer Schmelzpunkt ist infolge Dunkelfärbung nicht zu beobachten, er ist aber jedenfalls höher als 357°.

Darstellung des Diäthylamides der Pyridin-3-sulfosäure über das Pyridin-3-sulfochlorid.

10 *g* bei 120° im Vakuum getrocknete Pyridin-3-sulfosäure werden mit 13·2 *g* Phosphorpentachlorid (theor. Menge) in einer Reibschale innig verrieben und nun in einem mit Steigrohr versehenem Schliffkölbchen langsam im Ölbad erhitzt. (Steigrohr mit Chlorcalciumrohr verschließen.) Bei etwa 110° verflüssigt sich das Gemisch unter gleichzeitiger Entwicklung von Salzsäuregas, wobei auch rückdestillierendes Phosphoroxychlorid zu beobachten ist. Die Temperatur wird innerhalb einer Stunde auf etwa 130—140° gesteigert und auf dieser Höhe noch eine weitere Stunde belassen, jedenfalls aber so lange, bis nahezu keine Salzsäureabspaltung mehr zu erkennen ist. Es verbleibt dabei ein kleiner, fester Anteil, von dem abgesaugt und der mit etwas Phosphoroxychlorid nachgewaschen wird. Nun muß das Phosphoroxychlorid im Vakuum bei gleichzeitigem Erwärmen gänzlich abdestilliert werden. Die verbleibende Flüssigkeit wird mit absolutem Benzol versetzt. Dazu kommt tropfenweise bei anfangs gleichzeitiger Kühlung (Reaktionswärme) mit Leitungswasser eine Lösung von 8 *g* Diäthylamin in absolutem Benzol. Die Reaktion entspricht der Gleichung:

$$C_5H_4N \cdot SO_2Cl + 2(C_2H_5)_2NH \rightarrow C_5H_4N \cdot SO_2N(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NH \cdot HCl.$$

Ihr zufolge kämen auf 10 *g* Pyridinsulfosäure 9·2 *g* Diäthylamin. Da die Chlorierung aber nicht quantitativ gelingt, genügen 8 *g*; jedenfalls wurde die Ausbeute bei Anwendung von mehr

Diäthylamin nicht verbessert, im Gegenteil eher verschlechtert. Das Reaktionsgemisch wird nun noch eine Stunde am Wasserbad erhitzt. Es hat sich eine reichliche Menge Diäthylaminchlorhydrat abgeschieden, aus dem die freie Base rückgewonnen werden kann. Das tief braun gefärbte, benzolische Filtrat wird zweckmäßig mit Tierkohle aufgehellt. Das Benzol wird weggedampft und das verbleibende, dunkelbraune Öl im Vakuum destilliert (Achtung auf Schäumen). Bei einem Druck von 11 *mm* geht es bei 183—186° fast zur Gänze als hellgelbes Öl über. Im Kühlraum erstarrt es nach einigen Stunden zu einer schwach gelblich gefärbten Substanz. (Für spätere Versuche kann das Destillat durch Impfen sofort zum Erstarren gebracht werden). Der feste Körper wird nun am Rückflußkühler in der nötigen Menge Petroläther (Sdp. 45—55°) gelöst, mit Tierkohle gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten Ausfall in weißen Nadeln und Spießen. (Aus der Mutterlauge eine zweite Kristallisation erzielbar.) Durchschnittliche Ausbeute 40—45% bezogen auf die Pyridinsulfosäure. Trotz mehrmaligem Umkristallisieren, ja auch wiederholtem vorhergehendem, fraktionierten Destillieren zeigt die prachtvoll aussehende Substanz trotz scharfen und konstant bleibenden Schmelzpunktes stets etwas zu hohe C- und zu tiefe N-Werte bei der Analyse.

Reindarstellung über das Chlorhydrat: Das aus Petroläther umkristallisierte, freie Amid wird in der berechneten Menge n/5-HCl bei Zimmertemperatur gelöst und dann auf nur schwach warmen Wasserbad im Luftstrom zur Trockene gebracht, schließlich im Vakuumexsiccator über festem Ätzkali getrocknet; anschließend etwa zweimal aus Chloroform umkristallisiert: Rein weiße, fächerartig angeordnete Kristallbüschel, schwach hygroskopisch. Schmp. 133—134° corr.

4·411 *mg* Sbst.: 7·003 *mg* CO_2, 2·349 *mg* H_2O. — 5·054 *mg* Sbst.: 0·519 cm^3 N (718 *mm*, 21°). — 6·752 *mg* Sbst.: 6·238 *mg* $BaSO_4$. — 4·116 *mg* Sbst.: 2·379 *mg* AgCl.

$C_9H_{15}O_2N_2SCl$. Ber. C 43·09, H 6·03, N 11·18, S 12·79, Cl 14·15.
Gef. „ 43·30, „ 5·96, „ 11·26, „ 12·69, „ 14·30.

Die Umwandlung dieses Chlorhydrates in das Pyridindiäthylsulfamid wird durch alkalisieren der wäßrigen Lösung mit Kalilauge erzielt. Die alkalische Lösung wird mit Äther gründlich extrahiert, die ätherische Lösung mit Tierkohle gekocht, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren und Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein farbloses Öl, das nach dem Impfen sofort erstarrt. Nun wird noch aus Petroläther

(Sdp. 35—45°) umkristallisiert und derart analysenreines Pyridindiäthylsulfamid vom corr. Schmp. 49—50° erhalten. Es ist unter anderm sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff, löslich in heißem Petroläther, wenig in warmen Wasser.

4·345 *mg* Sbst.: 8·077 *mg* CO_2, 2·515 *mg* H_2O. — 5·428 *mg* Sbst.: 0·639 *cm*³ N (717 *mm*, 22°). — 5·101 *mg* Sbst.: 5·460 *mg* $BaSO_4$.

$C_9H_{14}O_2N_2S$. Ber. C 50·42, H 6·59, N 13·08, S 14·97.
Gef. „ 50·70, „ 6·48, „ 12·85, „ 14·70.

Darstellung des Pyridin-3-diäthylsulfamid-Chlormethylates über das Jodmethylat.

Das Pyridin-3-diäthylsulfamid (auch nicht ganz reines ist gut geeignet) wird in einer Bombenröhre in möglichst wenig absolutem Methylalkohol gelöst und mit Jodmethyl in 20%igem Überschuß versetzt. (Beim Füllen mit Kohlensäureschnee kühlen). Die zugeschmolzene Bombenröhre wird in einer geeigneten Vorrichtung 6 Stunden in kochendem Wasser erhitzt; nach dem Erkalten zeigen sich prachtvolle, große, hellgelbe Kristalle des gebildeten Jodmethylates; sie werden zerkleinert, durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit Methylalkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus wenig heißem Wasser kristallisiert das Jodmethylat in würfeligen, gelben Kristallen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 186—188° schmelzen.

11·351 *mg* Sbst.: 0·844 *cm*³ N (714 *mm*, 24°). — 5·632 *mg* Sbst.: 3·769 *mg* $BaSO_4$. — 9·858 *mg* Sbst.: 6·569 *mg* AgJ.

$C_{10}H_{17}O_2N_2SJ$. Ber. N 7·87, S 9·00, J 35·64.
Gef. „ 8·03, „ 9·19, „ 36·02.

Das reine Jodmethylat wird in heißem Wasser gelöst und nun mit einem hinreichenden Überschuß von frisch gefälltem und gewaschenem Chlorsilber etwa 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht; nach dem Erkalten wird das Jodsilber abfiltriert. Die allenfalls gelblich gefärbte Lösung wird durch Kochen mit Tierkohle entfärbt und dann zur Trockene gebracht. Die verbleibende, farblose, ölige Substanz gelangt im Exsiccator zur Kristallisation; sie ist schon reines Chlormethylat, das sich aus dem Jodmethylat in wiederum quantitativer Ausbeute gebildet hat. Das Chlormethylat besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter Schmelzen bei 160—174°. Es ist sehr hygroskopisch.

8·640 *mg* Sbst.: 0·821 *cm*³ N (714 *mm*, 22°). — 6·421 *mg* Sbst.: 5·540 *mg* $BaSO_4$. — 9·974 *mg* Sbst.: 5·470 *mg* AgCl.

$C_{10}H_{17}O_2N_2SCl$. Ber. N 10·59, S 12·11, Cl 13·41.
Gef. „ 10·33, „ 11·85, „ 13·57.

Darstellung des Coramin-Chlormethylates.

Auch diese erfolgt über das Jodmethylat. Letzteres wird, wie im vorhergehenden Versuch beschrieben aus dem Coramin und überschüssigem Jodmethyl durch sechsstündiges Erhitzen in absolut-methylalkoholischer Lösung im Bombenrohr auf zirka 100° erhalten. Die so erhaltene, gelbbraun gefärbte Lösung wird am schwach erhitztem Wasserbad zur Trockene gebracht. Das verbleibende Reaktionsprodukt erstarrt im Exsiccator zum gelben, schon analysenreinen Coraminjodmethylat, das z. U. vom Jodmethylat des β-Pyridindiäthylsulfamides in Wasser sehr leicht löslich ist. Ausbeute quantitativ.

6·134 *mg* Sbst.: 0·480 *cm*³ N (711 *mm*, 22°). — 7·547 *mg* Sbst.: 5·535 *mg* AgJ.

$C_{11}H_{17}ON_2J$. Ber. N 8·75, J 39·66.
Gef. „ 8·47, „ 39·65.

Wird das Jodmethylat in wäßriger Lösung mit Chlorsilber am Rückflußkühler 10—15 Minuten gekocht, nach dem Erkalten filtriert, allenfalls nochmals mit Tierkohle gekocht und schließlich eingedampft, so wird das in weißen Kristallen ausfallende, sehr hygroskopische Coraminchlormethylat in theoretischer Ausbeute erhalten; es schmilzt bei 175—176° corr.

9·832 *mg* Sbst.: 1·090 *cm*³ N (715 *mm*, 23°). — 4·858 *mg* Sbst.: 3·097 *mg* AgCl.

$C_{11}H_{17}ON_2Cl$. Ber. N 12·26, Cl 15·51.
Gef. „ 12·02, „ 15·77.

Darstellung des Pyridin-3-sulfosäure-phenyl-propanamides.

10 *g* Pyridin-3-sulfosäure werden durch 13·2 *g* Phosphorpentachlorid in genau gleicher Weise chloriert, wie dies bei der Darstellung des Diäthylamides dieser Säure beschrieben ist. Nach dem Zusetzen von absolutem Benzol zur Reaktionsmasse wird mit 15·4 *g* α-Phenyl-β-aminopropan (β-Phenyl-isopropylamin) in absolutem Benzol tropfenweise amidiert. Es kommt auch nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler zu keiner Abscheidung. (Kochen mit Tierkohle ist hier zwecklos). Nun wird das Benzol abgedampft und der ölige, dunkle Rückstand bei 10—12 *mm* destilliert. Nach einem Vorlauf (Phenylaminopropan!) beginnt

die eigentliche Destillation bei zirka 220°; es wird so lange als möglich destilliert (bis zirka 280°) und dabei alles gemeinsam aufgefangen. Das Destillat wird, ohne die Erstarrung erst abzuwarten gleich in wenig Benzol gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und aus dem Filtrat der gesuchte Körper neben dem Phenylaminopropan-hydrochlorid durch Zusatz von genügend Petroläther (Sdp. 55—70°) gefällt. Zuerst erfolgt ölig schmieriger Ausfall, der nach einigem Digerieren zum weißen Mischprodukt erstarrt. (Der Versuch, diese Fällung sofort, also mit Umgehung der Vakuumdestillation vorzunehmen, führt zu einem dunklen, schmierigen Produkt, das nicht zum Erstarren zu bringen ist). Nach dem Absaugen, Waschen mit Petroläther und Trocknen, kann die Trennung des Phenylaminopropanhydrochlorides vom Pyridin-3-sulfosäure-phenylpropanamid entweder durch erschöpfende Extraktion mit Äther, der ersteren Körper nicht aufnimmt, oder aber rascher und einfacher durch Digerieren mit der etwa dreifachen Gewichtsmenge kalten Wassers, mit folgendem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser vorgenommen werden. Im kalten Wasser ist letzteres Produkt, der gesuchte Körper, kaum löslich. Da die Ausbeute in beiden Fällen nahezu gleich ist, ist die einfacher und rascher durchzuführende Trennung durch Wasser natürlich vorzuziehen, wobei das überschüssige Phenylaminopropan aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates leicht rückgewonnen werden kann. Nach dem gründlichen Trocknen des am Filter befindlichen Pyridin-3-sulfosäure-phenylpropanamides bei 50° im Vakuum wird aus wenig Essigester umkristallisiert. (Auch Benzol oder Amylalkohol sind hiezu geeignet.) Schmp. 117—117·5°. Ausbeute 49—50% bezogen auf die Pyridinsulfosäure. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Amylalkohol, Benzol, schwerer in Essigester und Äther, kaum löslich in Petroläther und Wasser.

4·361 *mg* Sbst.: 9·771 *mg* CO_2, 2·229 *mg* H_2O. — 7·110 *mg* Sbst.: 0·682 cm^3 N (710 *mm*, 24°). — 5·017 *mg* Sbst.: 4·179 *mg* $BaSO_4$.

$C_{14}H_{16}O_2N_2S$. Ber. C 60·83, H 5·84, N 10·14, S 11·61.
Gef. „ 61·11, „ 5·72 „ 10·30, „ 11·44.

Darstellung des Pyridin-3-sulfosäure-phenylpropanamid-Jod- und Chlormethylates.

Das Jodmethyl wird angelagert wie in den vorhergehenden Fällen beschrieben ist. Das in theoretischer Ausbeute erhältliche Jodmethylat (manchmal erstarrt es erst nach mehrstündigem

Stehen im Exsiccator) kann aus heißem Wasser umkristallisiert und dabei in hellgelben Stäbchen erhalten werden. Kochen mit Tierkohle ist nötig, um ölig schmierige Verunreinigungen zu entfernen.

9·776 *mg* Sbst.: 0·606 *cm*³ N (718 *mm*, 23°). — 6·034 *mg* Sbst.: 3·484 *mg* $BaSO_4$. — 9·374 *mg* Sbst.: 5·319 *mg* AgJ.

$C_{15}H_{19}O_3N_2SJ$. Ber. N 6·70, S 7·67, J 30·35.
Gef. „ 6·75, „ 7·93, „ 30·67.

Zur Umwandlung in das Chlormethylat wird das rohe (nicht umkristallisierte) Jodmethylat des Pyridin-3-sulfosäure-phenylpropanamides in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht, heiß abgesaugt und nun erst mit der nötigen Menge Chlorsilber 15—20 Minuten am Rückflußkühler gekocht und dann kalt filtriert. Wenn die Lösung nicht wasserklar ist, wird nochmals mit Tierkohle entfärbt und nun erst bis zur Trockene gebracht. So wird das Chlormethylat bereits analysenrein erhalten. Zum Umkristallisieren dieses, z. U. von den beiden zuvor beschriebenen Chlormethylaten, nicht hygroskopischen Chlormethylates wäre warmer Amylalkohol geeignet.

9·883 *mg* Sbst.: 0·774 *cm*³ N (710 *mm*, 21°). — 6·390 *mg* Sbst.: 4·557 *mg* $BaSO_4$. — 7·103 *mg* Sbst.: 3·060 *mg* AgCl.

$C_{15}H_{19}O_2N_2SCl$. Ber. N 8·58, S 9·81, Cl 10·85.
Gef. „ 8·50, „ 9·80, „ 10·66.

Darstellung des Pyridin-3-sulfamides.

Die Pyridin-3-sulfosäure wird mit Phosphorpentachlorid, wie schon mehrfach beschrieben, chloriert. Nach dem völligen Abdestillieren des Phosphor-oxy-chlorides wird in das mit absolutem Benzol versetzte Reaktionsprodukt zuerst in der Kälte, dann in der Hitze trockenes Ammoniakgas eingeleitet und schließlich noch etwa eine Stunde am Wasserbad gekocht. Es entsteht eine schmutziggrüne Fällung, die abgesaugt wird. (Die benzolische Lösung enthält fast nichts vom gesuchten Amid). Der Rückstand wird zunächst mit heißem, absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit Tierkohle gekocht, dann am Wasserbad eingedampft und schließlich getrocknet. Nun wird das trockene Produkt mit absolutem Äther gründlich extrahiert, wobei sich gelbe Nadeldrusen abscheiden, deren Menge nach dem Abdunsten des Äthers beträchtlich zunimmt. Zur Reinigung wird dieses rohe Pyridin-3-sulfamid in kochendem Benzol (1 *g* benötigt zirka 500 *cm*³ Benzol) gelöst und die schwach

gelb gefärbte Lösung durch Tierkohle entfärbt. Beim Erkalten scheidet sich der analysenreine Körper in weißen, seidig glänzenden Nadeln ab. Sie schmelzen bei 110—111° corr., sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, kaum löslich in Petroläther.

4·400 *mg* Sbst.: 6·165 *mg* CO_2, 1·514 *mg* H_2O. — 5·160 *mg* Sbst.: 0·846 *cm*³ N (715 *mm*, 20°). — 4·730 *mg* Sbst.: 7·067 *mg* $BaSO_4$.

$C_5H_6O_2N_2S$. Ber. C 37·95, H 3·82, N 17·72, S 20·28.
Gef. „ 38·21, „ 3·85, „ 17·97, „ 20·52.

Darstellung des Nikotinsäurephenylpropanamides.

Die absolut trockene Nikotinsäure wird mit frisch destilliertem Thionychlorid nach der von H. MEYER gegebenen Vorschrift in das Nikotinsäurechlorid-Chlorhydrat umgesetzt, das nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorides zu einer weißen, kristallinen Masse erstarrt. Diese wird mit absolutem Benzol übergossen und dann mit der im Bezug auf die angewendete Nikotinsäure doppelt so großen Gewichtsmenge α-Phenyl-β-aminopropan gelöst in absolutem Benzol, in Portionen amidiert. Die Reaktionsmasse färbt sich unter Erwärmen gelb bis hellbraun. Da nach dem völligen Eintragen des Amins noch immer etwas Chlorid-Chlorhydrat in Krusten vorhanden ist, wird am Rückflußkühler gekocht, wobei unter Salzsäureabspaltung auch die letzten Reste des Nikotinsäure-chloridchlorhydrates in Lösung gehen. Nach etwa einstündigem Kochen hört die Gasentwicklung auf. Von der braun gefärbten Lösung wird (nach dem Kochen mit Tierkohle) das Benzol abgedunstet. Der Rest wird vakuumdestilliert, wobei wegen des hier besonders starken Schäumens anfangs sehr vorsichtig gearbeitet werden muß. Bei 10—11 *mm* Druck wird ein honigfarbiges, bei zirka 220—230° abdestillierendes, dickes Öl erhalten, das zu einer spröden und hygroskopischen Masse erstarrt. Es wird nach dem Erkalten sofort mit Wasser übergossen und so mehrere Stunden stehen gelassen. (Anfangs ölig, bald fest werdend.) Nach gutem Verrühren wird abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen kann aus wenig Benzol umkristallisiert werden. Die Kristalle werden mit Petroläther gewaschen und so rein weiß erhalten. Ausbeute 64% bezogen auf Nikotinsäure. Aus viel kochendem Wasser (zirka 2 *l* pro 5 *g*) wird das Nikotinsäurephenylpropanamid in schönen, glänzenden Nadeln erhalten. Schmp. 100—101° corr. Das Amid ist leicht löslich in Alkoholen,

Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, löslich in warmen Äther, kaum in Petroläther und kaltem Wasser.

4·322 *mg* Sbst.: 11·911 *mg* CO_2, 2·592 *mg* H_2O. — 6·539 *mg* Sbst.: 0·711 *cm*³ N (709 *mm*, 18°).

$C_{15}H_{16}ON_2$. Ber. C 74·96, H 6·72, N 11·67.
Gef. „ 75·16, „ 6·71, „ 11·90.

Nikotinsäurephenylpropanamid-Jod- und Chlormethylat.

Das Jodmethylat wird aus dem Nikotinsäurephenylpropanamid bei Einhaltung der in dieser Abhandlung schon des öfteren beschriebenen Versuchsanordnung durch Anlagerung von Methyljodid erhalten. Es wird nach dem Kochen mit Tierkohle in wäßriger Lösung aus dieser in gelben, bei 162—164° unscharf schmelzenden Kristallen erhalten.

6·348 *mg* Sbst.: 0·430 *cm*³ N (723 *mm*, 22°). — 8·438 *mg* Sbst.: 5·237 *mg* AgCl.

$C_{16}H_{19}ON_2J$. Ber. N 7·33, J 33·23.
Gef. „ 7·46, „ 33·55.

Durch einiges Kochen der wäßrigen Lösung dieses Jodmethylates mit Chlorsilber wird das Chlormethylat gebildet. Nach dem Abdampfen hinterbleibt eine dickliche Flüssigkeit, die im Exsiccator nach vielstündigem Stehen zum Nikotinsäurephenylpropanamid-Chlormethylat erstarrt (eventuell mit einem Kriställchen des freien Amides impfen). Es ist eine sehr hygroskopische, weiße Substanz, die ganz unscharf bei 60—70° schmilzt.

8·441 *mg* Sbst.: 0·764 *cm*³ N (714 *mm*, 21°). — 11·661 *mg* Sbst.: 5·678 *mg* AgCl.

$C_{16}H_{19}ON_2Cl$. Ber. N 9·64, Cl 12·20.
Gef. „ 9·87, „ 12·05.

Diese Umwandlung des freien Amides in sein Chlormethylat über das Jodmethylat kann ebenfalls quantitativ vollzogen werden.

Über Azofarbstoffe aus 2-Naphtholmercaptanen und 2-Naphtholthiomethyläthern

Von

E. Jusa und B. Hönigsfeld

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie des I. Chemischen Universitäts-Instituts in Wien

(Eingegangen am 27. 6. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 13. 10. 1938)

Die vorliegende Arbeit schließt an frühere Untersuchungen an stellungsisomeren Verbindungen an[1] und befaßt sich ausgehend von der 2-Oxynaphthalin-5-sulfosäure, der 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure und der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure mit der Überführung derselben in Derivate mit sechs- und zweiwertigem Schwefel. An letzteren sollte wieder im Vergleich mit unsubstituiertem 2-Naphthol festgestellt werden, ob bei ihrer Kupplung zu Azofarbstoffen die Mercapto- bzw. Methylmercaptogruppe in den sich ergebenden Stellungen im 2-Naphthol-Molekül eine farbvertiefende oder farbaufhellende Wirkung ausübt.

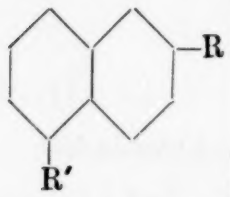
Das 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-5-sulfochlorid (A) konnte nach den Angaben von J. Pollak und Mitarbeitern[2] durch Carbäthoxylierung des Kaliumsalzes der 2-Oxynaphthalin-5-sulfosäure und anschließende Behandlung mit Phosphorpentachlorid bereitet werden. Dieses Sulfochlorid haben die genannten Autoren bereits durch ein entsprechendes Anilid näher charakterisiert.

Seine Reduktion zum 2-Carbäthoxy-oxy-5-mercaptonaphthalin I gelang mittels Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung ohne Beeinträchtigung der Ausbeute durch etwaige Umsetzung mit dem Lösungsmittel zu dem nicht weiter reduzierbaren 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-5-sulfosäure-äthylester, falls sie in der Kälte eingeleitet und erst gegen Schluß bei Siedetemperatur durchgeführt wurde. Die Anwendung reichlicher Mengen an Lösungsmittel gestattete es dabei, das gelegentliche Auftreten eines weißen, sehr schwer löslichen Zwischenproduktes, welches wahr-

[1] E. Jusa und G. Breuer, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **143** (1934) 161 bis 180 bzw. Mh. Chem. **64** (1934) 247—266.

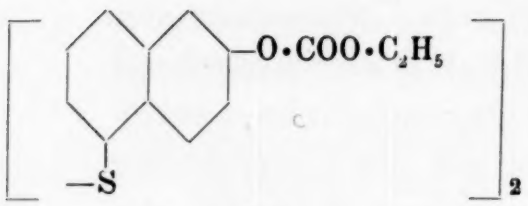
[2] J. Pollak, E. Gebauer-Fülnegg und E. Blumenstock-Halward, Mh. Chem. **53** (1929) 86.

scheinlich ein Zinkmercaptid darstellt, zu vermeiden und das Mercaptan I in kristallinischer Form zu gewinnen. Außer durch Analyse konnte dieses noch durch Überführung in eine Anzahl von Derivaten näher gekennzeichnet werden.

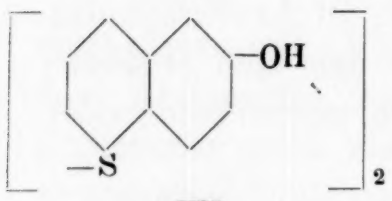


Zu Formel A, I, II, IV bis VI und VIII bis XII.

A . .	$R = -O \cdot COO \cdot C_2H_5$	$R' = -SO_2Cl$
I.	$R = -O \cdot COO \cdot C_2H_5$	$R' = -SH$
II.	$R = -O \cdot COO \cdot C_2H_5$	$R' = -S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$
IV.	$R = -O \cdot COO \cdot C_2H_5$	$R' = -S \cdot CH_3$
V.	$R = -O \cdot CH_3$	$R' = -S \cdot CH_3$
VI.	$R = -OH$	$R' = -SH$
VIII.	$R = -OH$	$R' = -S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$
IX.	$R = -O \cdot CO \cdot C_6H_5$	$R' = -S \cdot CO \cdot C_6H_5$
X.	$R = -OH$	$R' = -S \cdot CH_2 \cdot COOH$
XI.	$R = -O \cdot CH_2 \cdot COOH$	$R' = -S \cdot CH_2 \cdot COOH$
XII.	$R = -OH$	$R' = -S \cdot CH_3$



III



VII

So bildete es mit Pikrylchlorid das in orangeroten Nadeln kristallisierende 2-Carbäthoxy-oxy 5-pikrylmercapto-naphthalin II, welches sich aus Benzol ausnahmsweise in Form hellgelber Nadeln abscheidet, die Kristallbenzol enthalten, das sie beim Siedepunkt des Benzols unter Rückverwandlung in das orangerote Produkt vom Schmelzpunkt 178° wieder abgeben.

Durch gelinde Oxydation konnte die Verbindung I ferner in das Bis-(2,2′-carbäthoxy-oxynaphthalin)-5,5′-disulfid III übergeführt werden, während ihre Methylierung mittels Dimethylsulfat, je nach den Versuchsbedingungen, entweder das 2-Carbäthoxy-oxy-5-methylmercapto-naphthalin IV als alleiniges Endprodukt in guter Ausbeute entstehen ließ oder, bei langandauernder Einwirkung eines großen Überschusses an Dimethylsulfat neben bzw. aus der Verbindung IV in größerer Menge auch das 2-Methoxy-5-methylmercapto-naphthalin V bildete. Letzteres gab wie die Verbindung IV weder eine Farbreaktion mit Eisenchloridlösung noch eine Fällung mit Bleiacetat und ließ sich mit diazo-

tierten Basen nicht kuppeln. Von der Verbindung IV war das 2-Methoxy-5-methylmercapto-naphthalin leicht durch Behandlung mit alkoholischer Lauge zu trennen, wobei es zum Unterschied von jener keine Verseifung erleidet und ungelöst zurückbleibt.

Entsprechend der leichten Abspaltbarkeit des Carbäthoxylrestes konnte aus dem Mercaptan I mittels alkoholischer Kalilauge unschwer das aus Wasser in langen Nadeln kristallisierende 2-Oxy-5-mercapto-naphthalin VI gewonnen werden. Seine Darstellung, Reinigung und Weiterverarbeitung zu einer Reihe von Derivaten erfolgte wegen seiner insbesondere in alkalischer Lösung beträchtlichen Neigung zur Oxydation stets in einer Atmosphäre von Stickstoff oder sonst einem indifferenten Gase.

Das bei dieser Oxydation zu erwartende Bis-(2,2′-oxynaphthalin)-5,5′-disulfid VII konnte allerdings nicht analysenrein erhalten werden, gleichgültig, ob seine Darstellung ausgehend vom Mercaptan VI durch Oxydation oder ausgehend vom Disulfid III durch Verseifung der Carbäthoxylreste vorgenommen wurde. Nichtsdestoweniger entsprach das chemische Verhalten der auf beiden Wegen erhaltenen Endprodukte einer Verbindung von der Formel VII, indem sie durch lebhafte Farbreaktion mit Eisenchlorid die Anwesenheit von Hydroxylgruppen erkennen ließen, während Bleiacetat keine gelbe Fällung von Bleimercaptid erzeugte.

Von den übrigen Derivaten des Mercaptans VI sei zunächst das 2-Oxy-5-pikrylmercapto-naphthalin VIII angeführt, das sich aus wasserhaltigen Lösungsmitteln (Alkohol, Essigsäure) in Form roter Kristalle, aus wasserfreien (Benzol) in Form gelber Nadeln abschied.

Mit Benzoylchlorid entstand aus dem Mercaptan VI unter Eintritt je eines Benzoylrestes in die Hydroxyl- und in die Mercaptogruppe das farblose, bei 200° schmelzende 2-Benzoyloxy-5-benzoylmercapto-naphthalin IX.

Dagegen führte die gleichfalls in Stickstoffatmosphäre durchgeführte Einwirkung von monochloressigsaurem Kalium auf das 2-Oxy-5-mercapto-naphthalin je nach Wahl der Mengenverhältnisse entweder zur 2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure X oder, bei Anwendung von überschüssigem monochloressigsaurem Kalium, zur 2-Carboxymethylen-oxynaphthalin-5-thioglykolsäure XI. Ein solches Verhalten gegenüber Monochloressigsäure hatte unter allen bisher untersuchten Monomercaptoverbindungen sowohl des

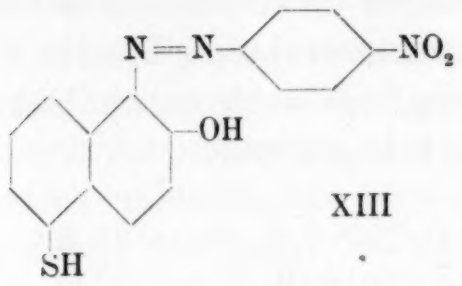
1-Naphthols[3] als auch des 2-Naphthols[1] nur noch das 1-Oxy-4-mercaptonaphthalin[3] gezeigt. Was die Verbindung X anlangt, konnte auf Grund ihrer negativen Reaktion mit Bleiacetat und ihrer positiven mit Eisenchlorid eindeutig festgestellt werden, daß der eingetretene Methylencarbonsäurerest die Mercaptogruppe besetzt habe, die ebenso wie in allen anderen untersuchten Fällen leichter als die Hydroxylgruppe in Reaktion tritt.

Als Derivat des Mercaptans VI ist ferner noch das 2-Oxy-5-methylmercapto-naphthaliu XII anzuführen, obwohl es nicht aus diesem durch Methylierung, sondern nur aus der Verbindung IV durch Abspaltung des Carbäthoxylrestes erhalten werden kann. Von dieser seiner Stammsubstanz unterscheidet es sich durch seine positive Farbreaktion mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung.

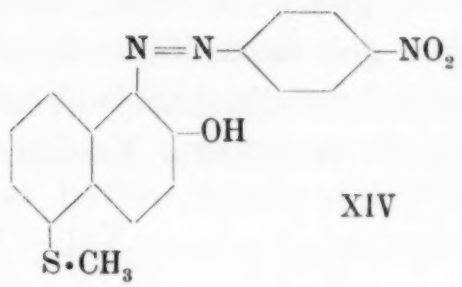
Mit diazotiertem p-Nitranilin bildete das 2-Oxy-5-mercapto-naphthalin VI in schwach alkalischer Lösung einen Azofarbstoff, der wasserunlöslich und gelbstichiger als Eisrot ist. Er entspricht in seinem Farbton unter den analogen aus Monomercapto-2-naphtholen mit Diazo-p-nitranilin bereiteten Azofarbstoffen am ehesten dem aus 2-Oxy-6-mercaptonaphthalin[1] gewonnenen. Größere Schwierigkeiten als seine technische Herstellung auf baumwollenem Gewebe bereitete seine Reindarstellung in Substanz, die ausgehend von allerreinsten Farbstoffkomponenten und Chemikalien vorgenommen werden mußte, da der einmal ausgefällte Farbstoff durch Umkristallisieren kaum zu reinigen war. Ferner reichte, unabhängig davon, ob die Kupplung in Gegenwart von viel oder wenig Alkali vorgenommen wurde, die berechnete Menge an Diazo-p-nitranilin nicht aus, um alles Mercaptan in Farbstoff zu verwandeln. Dieses schied sich vielmehr beim Ansäuern des Reaktionsgemisches neben den roten Farbstoff-Flocken als weiße milchige Trübung mit ab und die Ausbeute an Farbstoff lag in diesem Falle weit unter der theoretisch zu erwartenden. Vollständige Kupplung konnte erst bei Anwendung des Dreifachen der berechneten Menge an Diazo-p-nitranilin und bei längerer Einwirkung desselben in alkalischer Lösung erzielt werden, wobei das im Überschuß angewendete diazotierte p-Nitranilin im Filtrat des Farbstoffs nachweisbar blieb. Auf Grund der Analysenergebnisse ist dem Farbstoff die Formel XIII eines 4′-Nitro-

[3] E. Jusa und L. Grün, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **143** (1934) 181—200 bzw. Mh. Chem. **64** (1934) 267—286.

benzol-1′,1-azo-2-oxy-5-mercaptonaphthalins zuzuschreiben. Wie seine gelbstichig rote Ausfärbung auf Baumwolle im Vergleich mit gewöhnlichem Eisrot erkennen läßt, übt somit der Eintritt einer Mercaptogruppe in Stellung 5 des 2-Naphthols eine deutliche hypsochrome Wirkung aus.



XIII



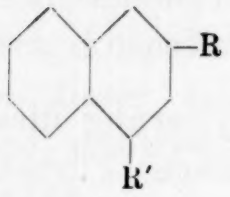
XIV

Zwecks Feststellung des Einflusses einer Alkylierung dieser Mercaptogruppe auf den Farbton wurde ein analoger Farbstoff aus dem 2-Oxy-5-methylmercapto-naphthalin XII in Substanz und auf der Faser bereitet. Seine Darstellung gelang unter ähnlichen Bedingungen wie die des vorher beschriebenen, nur genügten für eine vollständige Kupplung im vorliegenden Falle bereits zwei Äquivalente Diazo-p-nitranilin. Der Farbstoff, dem auf Grund seiner Analyse die Formel XIV eines 4′-Nitrobenzol-1′,1-azo-2-oxy-5-methylmercapto-naphthalins zukommt, zeigte auf Baumwolle ausgefärbt ein Dunkelrot, dessen Tönung wesentlich blaustichiger als diejenige des gewöhnlichen Eisrot ist. Somit wirkt die Alkylierung der in Stellung 5 befindlichen Mercaptogruppe erheblich farbvertiefend.

Zur Zeit der Durchführung der vorliegenden Arbeit (im Jahre 1932) stand für die analoge Bearbeitung der 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure nur ein unreines, technisches Ausgangsprodukt in Form einer tiefbraunen, etwa 7%igen wässerigen Lösung zur Verfügung, die zwar die Gewinnung ähnlicher Derivate gestattete, wie sie aus den anderen 2-Naphtholsulfosäuren erhalten wurden, doch gelang deren Reindarstellung nicht. Dies war erst jüngst nach Herstellung einer genügend reinen 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure möglich und wird hierüber ehestens gesondert berichtet werden.

Ausgehend von der erwähnten wässerigen Lösung einer 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure, die viele Ballaststoffe enthielt, konnte über das nur im Rohzustande gefaßte Kaliumsalz der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-4-sulfosäure XV das 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-4-sulfochlorid XVI gewonnen werden. Obwohl es durchaus entsprechende Analysenergebnisse lieferte und sein

Schmelzpunkt (117°) trotz oftmaligem Umkristallisieren unverändert blieb, lag es dennoch nicht in völlig reinem Zustande vor und zersetzte sich im Gegensatz zu allen isomeren Verbindungen meist schon nach kurzer Zeit. Es vermochte auch nur ein unreines Anilid unter gleichzeitiger Abspaltung des Carbäthoxylrestes zu bilden. Mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung reduziert gab es das 2-Carbäthoxy-oxy-4-mercaptonaphthalin XVII, eine nichtkristallisierende Verbindung, die auch durch Vakuumdestillation nicht zum Erstarren zu bringen war.



Zu Formel XV bis XXI.

XV. . .	$R = -O \cdot COO \cdot C_2H_5$	$R' = -SO_3K$
XVI.	$R = -O \cdot COO \cdot C_2H_5$	$R' = -SO_2Cl$
XVII.	$R = -O \cdot COO \cdot C_2H_5$	$R' = -SH$
XVIII.	$R = -O \cdot COO \cdot C_2H_5$	$R' = -S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$
XIX.	$R = -O \cdot COO \cdot C_2H_5$	$R' = -S \cdot CH_3$
XX.	$R = -OH$	$R' = -SH$
XXI.	$R = -OH$	$R' = -S \cdot CH_3$

Unter den Derivaten des Mercaptans XVII ist das 2-Carbäthoxy-oxy-4-pikrylmercaptonaphthalin XVIII zwar der Analyse unterworfen worden, gab aber keine scharfen Werte und war im Gegensatz zu den stellungsisomeren Verbindungen nicht kristallisierbar, sondern konnte vorläufig nur durch Umfällen teilweise gereinigt werden. Bei der Methylierung des Mercaptans XVII entstand das 2-Carbäthoxy-oxy-4-methylmercapto-naphthalin XIX, eine dicke, ölige Substanz. Während eine 2-Oxynaphthalin-4-thioglykolsäure in entsprechender Reinheit nicht zu gewinnen war, ließ sich das Mercaptan XVII noch zum 2-Oxy-4-mercaptonaphthalin XX verseifen, in gleicher Weise ergab der Thiomethyläther XIX, der übrigens beim Versuche, ihn durch Vakuumdestillation zu reinigen, verkohlte, das 2-Oxy-4-methylmercapto-naphthalin XXI. Die Verbindungen XX und XXI waren ebenfalls ölig und lagen nur in technischer Reinheit vor, gestatteten aber immerhin die Herstellung von Ausfärbungen auf Baumwollgewebe nach Art der Eisfarbstoffe.

Nach ihrer Kupplung mit diazotiertem p-Nitranilin lieferte die Verbindung XX auf der Faser ein Orangerot, das gelbstichiger als Eisrot war und fast vollkommen der mit dem stellungsisomeren Farbstoff XIII erzielten Nuance ähnelte. In gleicher Weise auf der Faser gekuppelt, lieferte das 2-Oxy-4-methylmercapto-naphthalin XXI nur ein Orange, das dem Farbton des isomeren Azofarbstoffes mit der Methylmercaptogruppe in Stellung 7 entspricht[1].

Somit übt die Mercaptogruppe in Stellung 4 des 2-Naphthols eine farbaufhellende Wirkung aus, die durch Alkylierung noch verstärkt wird.

Eine analoge Bearbeitung der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure schien insbesondere vom farbstoffchemischen Gesichtspunkte aus interessant, weil die entsprechenden, für die Kupplung mit diazotierten Basen heranzuziehenden Derivate nach den allgemein anerkannten Gesetzmäßigkeiten für die Bildung von 2-Napthol-azofarbstoffen entweder überhaupt keine Kupplungsprodukte oder höchstens unbeständige Oxyazoäther liefern bzw. unter Eliminierung des in Stellung 1 befindlichen Substituenten in gewöhnliches Eisrot übergehen sollten.

Aus dem Kaliumsalz der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure konnte mittels Chlorkohlensäureäthylester das bisher noch nicht beschriebene Kaliumsalz der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfosäure XXII und hieraus mit Phosphorpentachlorid das 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfochlorid XXIII bereitet werden. Dieses erscheint charakterisiert durch das in üblicher Weise mittels Anilin daraus entstehende 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfanilid XXIV, das bei 129° schmilzt und seinerseits nach Verseifung des Carbäthoxylrestes das bei 183° schmelzende 2-Oxynaphthalin-1-sulfanilid XXV ergab.

Ein abweichendes Verhalten gegenüber allen bisher untersuchten stellungsisomeren Verbindungen zeigte das 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfochlorid (XXIII) bei seiner Reduktion mit Zink und Salzsäure in Alkohol. Es entstand nämlich hierbei nicht das erwartete 2-Carbäthoxy-oxy-1-mercaptonaphthalin, sondern unter Abspaltung von Alkohol zwischen den in dieser Verbindung in o-Stellung befindlichen Substituenten das 2-Naphthylen-1-thiolcarbonat XXVI, eine bei 107° schmelzende Verbindung, die bereits von H. A. Stevenson und S. Smiles[4] auf anderem Wege erhalten und beschrieben wurde und die es nicht mehr gestattete, substituierte Mercaptonaphthole, in denen die Hydroxylgruppe durch den Carbäthoxylrest besetzt ist, also Isomere zu den oben beschriebenen Verbindungen II, III oder IV, zu gewinnen. Das durch Analyse bestätigte Vorliegen der Verbindung XXVI äußerte sich auch in deren Unfähigkeit mit Bleiacetat ein Bleimercaptid zu bilden. In ihrer Stellung zwischen dem Schwefel- und dem Sauerstoffatom gab die Carbonylgruppe keine der für Ketone

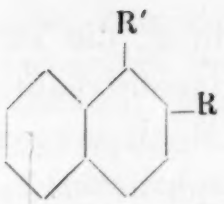
[4] J. chem. Soc. London **1930**, 1740—45 bzw. Chem. Zbl. **1930**, II, 2383.

eigentümlichen Reaktionen. Weder erfolgte mit Semicarbazid oder Phenylhydrazin trotz vielfacher Änderung der Versuchsbedingungen eine Umsetzung in der erwarteten Richtung. noch ließ sich die Carbonylgruppe, wie übrigens schon aus der Entstehungsweise der Verbindung XXVI hervorgeht, durch naszierenden Wasserstoff in die Methylengruppe überführen, was beispielsweise bei Benzophenonderivaten leicht gelingt. Auch eine Substitution des Carbonylsauerstoffs durch Halogen, wie sie J. BECKMANN beim Benzophenondisulfochlorid[5] durchgeführt, war nicht zu bewerkstelligen. In diesem Falle, sowie auch beim Erhitzen der Verbindung XXVI mit Chlorzink und Ammonchlorid zwecks Gewinnung eines Ketonimins[6] konnte stets eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung und Bildung schwefelärmerer Verbindungen[4] beobachtet werden.

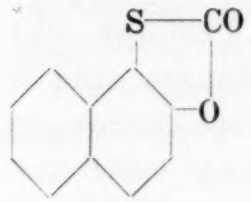
Dagegen geht die Verbindung XXVI mit alkoholischer Kalilauge leicht in das 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin XXVII über, falls in Stickstoffatmosphäre gearbeitet wird. STEVENSON und SMILES[4] erhielten ohne diese Vorsichtsmaßregel das entsprechende Disulfid XXVIII und hieraus durch reduktive Spaltung erst das Mercaptan XXVII. Letzteres ist insbesondere in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydierbar, wobei es in das intensiv gelbe, bei 169° schmelzende Bis-(2,2′-oxynaphthalin)-1,1′-disulfid XXVIII übergeht, das sich übrigens langsam auch aus dem 2-Naphthylen-1-thiolcarbonat beim Stehen seiner alkoholischen Lösung an der Luft bildet. Aus dem Mercaptan XXVII kann es rasch und einfach durch Oxydation mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung erhalten werden.

Während das 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin XXVII mit Bleiacetat ein intensiv gelborange gefärbtes, wasserunlösliches Bleimercaptid und mit Silbersalzen ein entsprechendes Silbermercaptid in normaler Weise bildete, lieferte es ebenso wie die Verbindung XXVI kein gut kristallisierendes Pikrylderivat. An dessen Stelle bildeten sich, wahrscheinlich unter Mitwirkung der orthoständigen Hydroxylgruppe stets schwarze, harzige Körper. Gut kristallisierende Substanzen konnten dagegen bei der Einwirkung von Benzoylchlorid erhalten werden. Fand diese auf einwandfrei reines, in Stickstoffatmosphäre bereitetes Mercaptan XXVII statt, so war das alleinige Endprodukt das 2-Benzoyloxy-1-benzoyl-

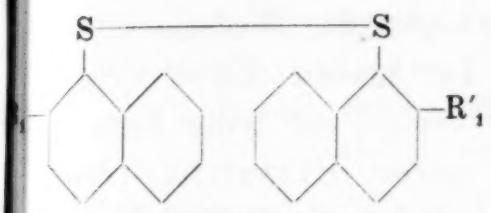
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **6** (1873) 1112 bzw. **8** (1875) 992.
[6] D. R. P. 29060, FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarb. **I**, 99 ff.



Zu Formel XXII—XXV, XXVII, XXIX, XXXI und XXXII.



XXVI



Zu Formel XXVIII, XXX und XXXIII.

XXII. . .	R = —O·COO·C_2H_5	R′ = —SO_3K
XXIII.	R = —O·COO·C_2H_5	R′ = —SO_2Cl
XXIV.	R = —O·COO·C_2H_5	R′ = —SO_2·NH·C_6H_5
XXV.	R = —OH	R′ = —SO_2·NH·C_6H_5
XXVII.	R = —OH	R′ = —SH
XXVIII.	R_1 = —OH	R'_1 = —OH
XXIX.	R = —O·CO·C_6H_5	R′ = —S·CO·C_6H_5
XXX.	R_1 = —O·CO·C_6H_5	R'_1 = —O·CO·C_6H_5
XXXI.	R = —OH	R′ = —S·CH_2·COOH
XXXII.	R = —O·CH_3	R′ = —S·CH_3
XXXIII.	R_1 = —OH	R'_1 = —O·CH_3

mercapto-naphthalin XXIX, während stark disulfidhaltiges Mercaptan daneben noch das ebenfalls wohldefinierte Bis-(2,2′-benzoyloxy-naphthalin)-1,1′-disulfid XXX ergab.

Mit Monochloressigsäure bildete das Mercaptan XXVII nur die 2-Oxynaphthalin-1-thioglykolsäure XXXI, die Hydroxylgruppe blieb bisher damit unter allen Umständen unbesetzt.

Die Darstellung eines 2-Oxy-1-methylmercapto-naphthalins, das der Kupplung mit diazotierten Basen hätte unterzogen werden sollen, gelang bisher weder ausgehend von der Verbindung XXVI noch vom Mercaptan XXVII aus. Während die erstere gegen Dimethylsulfat allein äußerst widerstandfähig war, reagierte sie damit in Gegenwart von Alkali in der Weise, daß unter Aufspaltung des Fünferringes gleichzeitig Methylierung am Schwefel und Sauerstoff erfolgte. Die hiebei erhaltenen öligen Substanzen, die infolge ihrer Empfindlichkeit auch durch Vakuumdestillation in einer Stickstoffatmosphäre kaum zu reinigen waren, ergaben bei der Analyse in der Hauptsache das Vorliegen von 2-Methoxy-1-methylmercapto-naphthalin XXXII. Die gegenüber der Theorie meist etwas höher ausfallenden Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff lassen übrigens eine außerdem eintretende Kernmethylierung vermuten. Bei Vermeidung eines Überschusses an Dimethylsulfat war bei einigen der in großer Anzahl durchgeführten Versuche ferner gelegentlich das Auftreten des Disulfids XXVIII eindeutig

zu beobachten, von dem sich eine weitere Verbindung, die zwar gleichfalls positive Eisenchlorid- und negative Bleiacetatreaktion gab, durch ihre ölige Beschaffenheit unterschied. Möglicherweise handelt es sich um das 2-Oxy-2′-methoxy-bis-(naphthalin)-1,1′-disulfid XXXIII, doch konnte dessen tatsächliches Vorliegen nicht sicher erwiesen werden. Es kann auch hier Kernmethylierung eingetreten sein. Ein vollkommen einheitliches Produkt scheint überhaupt nicht zu entstehen. Die gleichen Substanzen und Substanzgemische waren zu beobachten, wenn die Methylierung ausgehend vom Mercaptan XXVII durchgeführt wurde.

Gleichfalls ergebnislos blieben Versuche das Silbersalz des 2-Oxy-1-mercaptonaphthalins mit Jodmethyl oder das Bleisalz desselben mit Dimethylsulfat umzusetzen. Im ersten Falle trat keinerlei Reaktion ein, im zweiten Falle verlief sie trotz Fernhaltung jeglicher Feuchtigkeit so, daß unter Hinzutritt von Wasser Bildung von Bleisulfat, Methylalkohol und freiem Mercaptan erfolgte.

Die ausgehend von der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure hergestellten Derivate lieferten mit diazotierten Basen keine normalen Kupplungsprodukte. Beim Mercaptan XXVII entstand zwar bei der Behandlung mit diazotiertem p-Nitranilin sowohl in Substanz als auch auf der Faser ein matt-rotorange gefärbtes Produkt, doch ergab seine quantitative Untersuchung, daß es nur etwa ein Drittel des für einen normalen Azofarbstoff zu erwartenden Stickstoffgehaltes aufwies. Da die Entstehung von gewöhnlichem Eisrot unter Austritt des in Stellung 1 befindlichen Substituenten nicht nachgewiesen werden konnte, ist teilweise Bildung von Thio- oder Oxyazoäthern anzunehmen.

Experimenteller Teil.

A) Derivate der 2-Oxynaphthalin-5-sulfosäure.

Die Reduktion des aus Alkohol bei mäßiger Wärme gereinigten 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-5-sulfochlorids[2] mit Zinkstaub und Salzsäure gelingt in essigsaurer oder alkoholischer Lösung. Aus alkoholischen Reaktionsgemischen läßt sich jedoch das entstehende Mercaptan besser gewinnen.

In eine Mischung von 15 *g* Zinkstaub und 50 cm^3 Alkohol trägt man 10 *g* des Sulfochlorids A und von insgesamt anzuwendenden 24 cm^3 konzentrierter Salzsäure zunächst 2 cm^3 in der Kälte ein. Nach bald eingetretener Lösung des Sulfochlorids wird die anteilweise Zugabe der Salzsäure unter späterem Erhitzen bis zum Sieden fortgesetzt und gegebenenfalls das Auftreten eines weißen, kristallinischen Zwischenprodukts (Zinkmercaptid) durch Zugabe von mehr Alkohol verhindert. Die nach zweistündiger Dauer schließlich vorliegende hellgelbe Lösung

scheidet, falls sie genügend Alkohol enthält, beim Eingießen durch ein Filter in eine größere Menge salzsäurehaltigen Eiswassers ein kristallinisches, andernfalls ein zunächst öliges, später erstarrendes Produkt ab. Dieses löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht und kann aus Alkohol, worin es mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, aber mit Bleiacetat ein intensiv gelbes Bleisalz gibt, nach dem vorherigen Abfiltrieren von eventuell ausgeschiedenem, schwer löslichem Disulfid nach längerem Stehen in großen, rhombischen, bei 50° schmelzenden Kristallen von charakteristischem Mercaptangeruch erhalten werden. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der theoretischen.

Die erwähnte Bildung von Disulfid ließ sich bei Durchführung der geschilderten Operationen in einer Stickstoffatmosphäre sicher vermeiden. Die Analysenzahlen der über Chlorcalcium im Vakuum getrockneten Verbindung ergaben eindeutig das Vorliegen von *2-Carbäthoxy-oxy-5-mercaptonaphthalin (I).*

4·001 *mg* Sbst.: 9·220 *mg* CO_2, 1·795 *mg* H_2O. — 3·852 *mg* Sbst.: 8·850 *mg* CO_2, 1·695 *mg* H_2O. — 4·158 *mg* Sbst.: ergaben ein Äquivalent von 1·54 *cm*³ *n*/45-H_2SO_4.

$C_{13}H_{12}O_3S$. Ber.: C 62·86, H 4·88, S 12,92.
Gef.: „ 62·85, 62·66, „ 5·02, 4·92, „ 13·20.

Erhitzt man 1 *g* Mercaptan I in Alkohol nach Zusatz einer alkoholischen Lösung von 1 *g* Pikrylchlorid zwei Stunden lang zum Sieden, so scheiden sich schon aus der warmen Lösung orangefarbige Nadeln aus, die bei 178° schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Aus Benzol umkristallisiert liefert die Verbindung gelbe, nadelige Kristalle, die beim Erwärmen über 80° unter Abgabe von Benzol wieder in die orangeroten übergehen. Die Analyse der im Vakuum bei 100° getrockneten Substanz zeigte das Vorliegen des in nahezu theoretischer Ausbeute entstandenen *2-Carbäthoxy-oxy-5-pikrylmercapto-naphthalins (II)* an.

4·720 *mg* Sbst.: 0·402 *cm*³ N (24°, 743 *mm*).

$C_{19}H_{13}O_9N_3S$. Ber.: N 9·15.
Gef.: „ 9·57.

Zu einer warmen Lösung von Mercaptan I in Alkohol setzt man tropfenweise eine starke wässerige Eisenchloridlösung solange zu als noch ein Niederschlag entsteht, filtriert diesen nach dem Erkalten ab und kristallisiert das graugelbe pulverige Produkt unter Zugabe von Tierkohle mehrmals aus Alkohol um. Das auf diese Weise fast quantitativ in Form silberglänzender, bei 120° schmelzender Blättchen erhaltene *Bis-(2,2'-carbäthoxy-oxynaphthalin)-5,5'-disulfid (III)* gab mit Bleiacetat kein gelbes Bleisalz mehr und lieferte bei der Analyse folgenden Schwefelwert:

6·270 *mg* Sbst.: 6·010 *mg* $BaSO_4$.

$C_{26}H_{22}O_6S_2$. Ber.: S 12·98.
Gef.: „ 13·16.

Zwecks Bereitung eines entsprechenden Thiomethyläthers werden 8·5 *g* Mercaptan I nebst 25·5 *g* Dimethylsulfat in Äther gelöst und nach längerem Schütteln mit einer wässerigen Lösung von 17 *g* Natriumcarbonat die abgetrennte, mit Wasser gewaschene und über entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Schichte verdunsten gelassen. Neben einem späterhin gleichfalls kristallisierbaren öligen Anteil enthält der Rückstand unregelmäßige, schwach gelbgefärbte,

im Rohzustande bei 61° schmelzende Kristalle, die sich in wenig Eisessig unter sehr vorsichtigem Erwärmen gelöst nach Wasserzugabe bis zur eben bleibenden Trübung und raschem Filtrieren aus der erkaltenden Lösung als nadelförmige Kristalle wiederabscheiden. Bei stärkerem Erhitzen färbt sich die eisessigsaure Lösung gelb und liefert auf Wasserzusatz keine Kristalle, sondern öliges Produkt.

Die Gesamtausbeute an *2-Carbäthoxy-oxy-5-methylmercapto-naphthalin (IV)*, das mehrmals wie oben beschrieben umkristallisiert schießlich bei 64° schmolz, betrug etwa 80—90% der theoretischen. Folgende Analysenzahlen wurden erhalten:

4·247 *mg* Sbst.: 9·961 *mg* CO_2, 2·028 *mg* H_2O.
$C_{14}H_{14}O_3S$. Ber.: C 64·08, H 5·38.
Gef.: „ 63·97, „ 5·34.

Blieb eine Lösung der Verbindung IV in Gegenwart eines Überschusses an Dimethylsulfat etwa 2 Wochen bei Zimmertemperatur stehen, so bildete sich ein Produkt, das zum Unterschied vom vorigen weder in wässeriger noch in alkoholischer Lauge löslich war. Es gab in alkoholischer Lösung weder eine Reaktion mit Eisenchlorid noch mit Bleiacetat und kristallisierte aus diesem Lösungsmittel in strahlig angeordneten Blättchen vom Schmp. 71°. Wie die Analysenzahlen der im Vakuum über Chlorcalcium getrockneten Substanz zeigen, ist unter Austausch des Carbäthoxylrestes gegen die Methylgruppe das *2-Methoxy-5-methylmercapto-naphthalin (V)* entstanden.

4·603 *mg* Sbst.: 11·839 *mg* CO_2, 2·390 *mg* H_2O.
$C_{12}H_{12}OS$. Ber.: C 70·53, H 5·93.
Gef.: „ 70·15, „ 5·81.

Die Abspaltung des Carbäthoxylrestes des Mercaptans I gelingt leicht, wenn man eine alkoholische Lösung desselben (4 *g*) nach Zugabe von überschüssigem Ätzkali (3·6 *g*), das in wenig Wasser gelöst ist, zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktion ist zwecks Vermeidung einer Disulfidbildung unbedingt in einer Stickstoffatmosphäre auszuführen. Aus der rasch von Gelb nach Braunorange verfärbten Lösung scheidet nach dem Erkalten Salzsäure das rohe Mercaptan ab, das positive Reaktionen mit Bleiacetat und Eisenchlorid gibt, sich in Benzol, Alkohol, Essigester und Eisessig leicht, in Chlorform, Schwefelkohlenstoff und Benzin dagegen nicht löst. Beim Versuch das Mercaptan aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren, erfolgt stets sehr leicht Oxydation, wie aus dem gelegentlich beobachteten, plötzlichen Ansteigen des Schmelzpunktes bis gegen 187° geschlossen werden kann. Am besten kristallisiert man es in einer Stickstoffatmosphäre aus einer reichlichen Menge Wasser um, wobei man es rein in farblosen, langen, bei 82° schmelzenden Nadeln erhält. Ausbeute 90% der theoretischen. Die Analysenzahlen stehen in guter Übereinstimmung mit den für die Formel $C_{10}H_8OS$ eines *2-Oxy-5-mercapto-naphthalins (VI)* berechneten Werten.

4·677 *mg* Sbst.: 11·677 *mg* CO_2, 1·860 *mg* H_2O. — 4·870 *mg* Sbst.: 6·516 *mg* $BaSO_4$.
$C_{10}H_8OS$. Ber.: C 68·13, H 4·58, S 18·21.
Gef.: „ 68·10, „ 4·45, „ 18·38.

Das bei der Oxydation des Mercaptans VI sich bildende Disulfid konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Sowohl bei der Oxydation des Mercaptans VI in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid als auch bei der Verseifung

des Disulfids III mit heißer alkoholischer Lauge bildete sich ein in Lauge lösliches, durch Säuren fällbares, graugelbes, pulveriges Produkt, das nach langwierigem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schließlich konstant bei 197° schmolz. Unter dem Mikroskop waren jedoch neben schön ausgebildeten sechseckigen Blättchen immer noch Anteile eines graugelben amorphen Körpers feststellbar. Die negative Reaktion mit Bleiacetat sowie die erhaltene Farbreaktion mit Eisenchlorid sprechen für das Vorliegen des *Bis-(2,2'-oxynaphthalin)-5,5'-disulfids (VII).*

Wird 1 *g* Mercaptan VI in etwas Alkohl gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 1·25 *g* Pikrylchlorid vereinigt, so scheiden sich schon während eines zweistündigen Kochens rote Kristalle aus. Aus verdünnter Essigsäure liefert die in einer Ausbeute von 1·6 *g* entstehende Verbindung Kristalle von gleicher Farbe, während sie aus Benzol, worin sie weniger leicht löslich ist, gelbe Kristalle bildet, die jedoch ebenso wie die roten unter Zersetzung bei 185—190° schmelzen. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz ergab das Vorliegen des *2-Oxy-5-pikrylmercapto-naphthalins (VIII).*

4·800 *mg* Sbst.: 0·478 *cm*³ N (27°, 742·5 *mm*).
$C_{16}H_9O_7N_3S$. Ber.: N 10·86.
Gef.: „ 11·07.

Nach zweistündigem Kochen von 0·3 *g* 2-Oxy-5-mercaptonaphthalin mit 0·4 *g* Benzoylchlorid in benzolischer Lösung verbleibt nach dem Abdampfen des Benzols eine weiche, dunkelgefärbte Masse, die durch Verreiben mit 2/n-Kalilauge von geringen Mengen Benzoylchlorid bzw. Benzoesäure befreit wird. Der ungelöst bleibende, hellbraune Hauptanteil, der keine Reaktion mit Eisenchlorid gibt, liefert nach öfterem Umkristallisieren aus Eisessig farblose, sternförmig angeordnete Kristalle, die bei 200° schmelzen. Es bildet sich bei dieser Reaktion in theoretischer Ausbeute das *2-Benzoyl-oxy-5-benzoylmercapto-naphthalin (IX),* das folgende Analysenwerte ergab:

2·998 *mg* Sbst.: 8·230 *mg* CO_2, 1·102 *mg* H_2O.
$C_{24}H_{16}O_3S$. Ber.: C 74·96, H 4·20.
Gef.: „ 74·87, „ 4·11.

Löst man 1 *g* Mercaptan VI in Stickstoffatmosphäre unter Zugabe von etwa 1 *g* Ätzkali in Wasser und erhitzt nach dem Versetzen mit der berechneten Menge (0·54 *g*) mit Kalilauge neutralisierter Monochloressigsäure zwei Stunden lang, so scheidet sich aus der erkalteten Lösung beim genauen Neutralisieren mit 2/*n*-Salzsäure zunächst eine geringe Menge eines Niederschlags ab, der verworfen wird. Beim nachherigen Ansäuern fällt eine hellbraune flockige Substanz aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle schwach rosa gefärbte rhombische Kriställchen vom Schmelzpunkt 109° bildet und keine Reaktion mit Bleiacetat, hingegen positive Eisenchloridreaktion gibt. Die Analyse des im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 50° getrockneten Produkts, das in nahezu theoretischer Ausbeute entsteht, ergibt eindeutig das Vorliegen einer *2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure (X).*

3·442 *mg* Sbst.: 7·746 *mg* CO_2, 1·400 *mg* H_2O.
$C_{12}H_{10}O_3S$. Ber.: C 61·50, H 4·30.
Gef.: „ 61·38, „ 4·55.

Führt man die gleiche Reaktion in Gegenwart eines großen Überschusses an monochloressigsaurem Kalium aus und verlängert die Einwirkungsdauer auf vier Stunden, so liegt nach analoger Aufarbeitung ein im Rohzustande hellbraunes, flockiges, nach dem Umkristallisieren aus viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadeln bildendes Produkt vor, das bei 201° schmilzt. Die wässerigen Mutterlaugen hievon scheiden beim Ansäuern weitere Mengen der erwähnten Nadeln ab, die in alkoholischer Lösung weder eine Bleiacetat-, noch eine Eisenchloridreaktion zeigen. Sowohl die Bestimmung der Ausbeute als auch die Analysenwerte der im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 50° getrockneten Substanz ließen eindeutig das Entstehen einer *2-Carboxymethylen-oxy-naphthalin-5-thioglykolsäure (XI)* erkennen.

4·210 *mg* Sbst.: 8·889 *mg* CO_2, 1·552 *mg* H_2O.
$C_{14}H_{12}O_5S$. Ber.: C 57·50, H 4·14.
Gef.: „ 57·58, „ 4·13.

Die Gewinnung eines dem Mercaptan VI entsprechenden Thiomethyläthers muß ausgehend von reinem 2-Carbäthoxy-oxy-5-methylmercapto-naphthalin IV erfolgen, da sonst kein kristallisierbares Endprodukt entsteht. 1·6 *g* der Verbindung IV kocht man in alkoholischer Lösung nach Zugabe von 1·25 *g* in wenig Wasser gelöstem Ätzkali zwei Stunden lang. Aus der sofort gelb gewordenen Lösung fällt die Substanz nach dem Erkalten mit 2/n-Salzsäure ölig aus, erstarrt aber während des Waschens mit verdünnter Salzsäure oder nach dem Trocknen, allenfalls beim Kratzen der Gefäßwände. Löst man das in fast theoretischer Ausbeute vorliegende Produkt in siedendem Benzin und filtriert rasch, so scheiden sich sogleich feine Öltröpfchen in Form einer milchigen Trübung aus, die nach dem Absitzen zu einer Kristallmasse erstarren. Kratzen mit einem Glasstabe beschleunigt auch hier die Kristallisation, doch verläuft diese selbsttätig zu schöner ausgebildeten, großen, glänzenden, ineinandergewachsenen Kristallen, die bei 55·5° schmelzen. Nach der untenstehenden Analyse liegt das *2-Oxy-5-methylmercapto-naphthalin (XII)* vor.

3·696 *mg* Sbst.: 9·400 *mg* CO_2, 1·718 *mg* H_2O.
$C_{11}H_{10}OS$. Ber.: C 69·42, H 5·30.
Gef.: „ 69·36, „ 5·20.

Die Kupplung des Mercaptans VI mit diazotiertem p-Nitranilin muß nach den schon in der Einleitung sowie in früheren Arbeiten[1, 3] gegebenen Richtlinien erfolgen, wenn ein reines Endprodukt erhalten werden soll. Verwendung allerreinster Ausgangsstoffe, die Anwendung einer Stickstoffatmosphäre beim Lösen des Mercaptans in etwas überschüssiger Lauge und während der Kupplung, die Bereitung einer wasserklaren Diazolösung und Arbeiten bei möglichst tiefer Temperatur sind Grunderfordernisse.

Die p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid-Lösung wird zweckmäßig nach den früheren Angaben[1, 3] bereitet und mit Eiswasser so eingestellt, daß sie in 100 cm^3 0·5 *g* p-Nitranilin enthält. Ein Abstumpfen derselben durch Natriumacetat ist zu unterlassen. Die Lösung des Mercaptans mit etwa 4 bis 6 Äquivalenten Kalilauge soll erst knapp vor dem Eintragen der Diazolösung, das in Stickstoffatmosphäre langsam und unter Rühren bei 0—5° erfolgt, hergestellt werden und für je 1 *g* Mercaptan etwa 200—300 cm^3 betragen.

Im vorliegenden Falle bildet sich mit 1 Äquivalent Diazo-p-nitranilin

(d. i. 156·8 cm^3 der obigen Diazolösung für 1 g Mercaptan) unabhängig von der anwesenden Alkalimenge zwar sofort ein intensiv gefärbtes Farbsalz, beim Ansäuern nach 10 Minuten dauernder Einwirkung scheidet sich jedoch der unlösliche Farbstoff in Form bläulichroter Flocken nur in geringer Menge ab, neben einer milchig-weißen Trübung der Lösung, herrührend von ausgefälltem, unverändertem Mercaptan. Bei halbstündiger Einwirkung von 2 Äquivalenten Diazo-p-nitranilin liegt die Farbstoffausbeute noch immer beträchtlich unter der theoretischen, doch ist der Farbton weniger blaurot und die noch immer vorhandene weißliche Trübung bereits geringer. Unverbrauchtes Diazo-p-nitranilin ist im Filtrat nachweisbar. Erst 3 Äquivalente Diazo-p-nitranilin bewirken vollständige Kupplung, die Ausbeute an orangerotem Farbstoff bewegt sich nahe um den theoretischen Wert, dennoch ergeben sich manchmal, insbesondere beim Arbeiten in einem zu geringen Flüssigkeitsvolumen, schwankende Stickstoffwerte, vielleicht infolge Einschließens bald von ungekuppeltem Mercaptan, bald von in der alkalischen Kupplungslösung leicht auftretenden gelben Zersetzungsprodukten des Diazo-p-nitranilins. Bei wiederholtem Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol, wobei allein sich der Farbstoff kristallinisch abscheidet, ist ein ständiges Absinken seines Stickstoffgehaltes zu beobachten.

Der frisch bereitete, mit Salzsäure und Wasser gründlich gewaschene und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete orangerote Farbstoff ergab bei der Analyse das Vorliegen des *4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-5-mercaptonaphthalins (XIII).*

3·731 *mg* Sbst.: 0·4253 cm^3 N (25°, 747 *mm*).

$C_{16}H_{11}O_3N_3S$. Ber.: N 12·93.
Gef.: N 12·83.

Zur Herstellung einer Ausfärbung desselben wird baumwollenes Gewebe mit einer seinem eigenen Gewichte gleichen Menge einer stark alkalisch gehaltenen Lösung von 1 g Mercaptan in je 100 cm^3 gleichmäßig imprägniert, bei 60° getrocknet und dieses 1% Mercaptan enthaltende Gewebe breit durch eine Lösung von Diazo-p-nitranilin genommen, die für diesen Zweck 1 g Base in 100 cm^3 enthalten und mit Natriumacetat abgestumpft sein kann. Es wird eine wasser- und waschechte orangerote Färbung erhalten, die etwas gelbstichiger als eine Eisrotfärbung ist.

Die Kupplung des 2-Oxy-5-methylmercapto-naphthalins (XII) zu einem wasserunlöslichen Farbstoff erfolgt nach den gleichen Grundsätzen wie die des vorigen, doch erübrigt sich das Arbeiten in Stickstoff und genügen für eine vollständige Kupplung bereits 2 Äquivalente Diazo-p-nitranilin. 0·1 g der Verbindung XII löst man mit dem Dreifachen bis Vierfachen der berechneten Menge Ätzkali in je 100 cm^3 Wasser. Aus der blauroten Lösung des Farbsalzes scheidet sich beim Ansäuern der Farbstoff in bläulichroten Flocken in der berechneten Ausbeute ab. Nach gründlichem Waschen mit Salzsäure und Wasser und dem Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium gab ein so bereitetes *4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-5-methylmercapto-naphthalin (XIV)* folgenden Stickstoffwert:

3·612 *mg* Sbst.: 0·3802 cm^3 N (24°, 735 *mm*).

$C_{17}H_{13}O_3N_3S$. Ber.: N 12·39.
Gef.: „ 11·70.

Eine mit diesem Farbstoff analog wie früher hergestellte Ausfärbung auf Baumwolle zeigt einen blaustichig-roten bis dunkelroten Ton.

B) Derivate der 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure.

Für die Durchführung der nachstehend beschriebenen Versuche stand nur eine wässerige, intensiv braungefärbte Lösung eines technischen Produkts von etwa 7% Gehalt an freier Säure zur Verfügung.

Aus der mit einer auf ihren Gehalt an freier 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure berechneten Menge Ätzkali (2 Äquivalente) versetzten und von einem braunschwarzen Niederschlag filtrierten Lösung schied sich erst nach dem vorherigen Einengen bis zur beginnenden Kristallisation ein carbäthoxyliertes Produkt ab, wenn diese mit Chlorkohlensäureäthylester geschüttelt wurde. Dieses stellte ein braunes, leicht abtrennbares Öl dar, das auch nach dem Vertreiben einer geringen Menge überschüssigen Esters nicht ganz erstarrte. Ohne aus Lösungsmitteln zu kristallisieren oder sich reinigen zu lassen, gab es in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Farbreaktion und konnte daher als das *Kaliumsalz der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-4-sulfosäure (XV)* betrachtet werden.

Beim Verreiben der sorgfältig getrockneten Verbindung XV mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid verflüssigte sich die Reaktionsmasse sofort unter Erwärmung. Ein nach dem Zersetzen mit Eis vorliegendes, zähes, braunes Produkt konnte aus Eisessig auf Wasserzusatz in Form weißer Flocken abgeschieden werden und schmolz nach oftmaliger Wiederholung dieser Behandlung zwar immer wieder bei 117°, zersetzte sich jedoch beim längeren Aufbewahren unter Abspaltung von Salzsäure. Ohne zur Kristallisation gebracht werden zu können, gab die über Ätzkali im Vakuum getrocknete Substanz Analysenwerte, die das Vorliegen eines *2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-4-sulfochlorides (XVI)* erkennen ließen.

5·716 *mg* Sbst.: 10·318 *mg* CO_2, 1·784 *mg* H_2O. — 5·088 *mg* Sbst.: 9·314 *mg* CO_2, 1·642 *mg* H_2O. — 0·1214 *g* Sbst.: 0·0545 *g* AgCl, 0·0932 *g* $BaSO_4$.

$C_{13}H_{11}O_5SCl$. Ber.: C 49·58, H 3·52, Cl 11·27, S 10·19.
Gef.: „ 49·23, 49·93, „ 3·49, 3·61, „ 11·11, „ 10·54.

Obwohl sich das Sulfochlorid XVI in üblicher Weise mit Anilin kondensieren ließ, waren dennoch die erhaltenen Anilide, die nach mehrmaligem Lösen in Lauge und Fällen durch Säure mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine Farbreaktion gaben, wider Erwarten vorläufig nicht rein zu gewinnen.

Die Reduktion des Sulfochlorides XVI wurde in genau derselben Weise bewerkstelligt, wie diejenige des Sulfochlorides A. Das aus der gelben alkoholischen Reduktionsflüssigkeit ausgefällte *2-Carbäthoxy-oxy-4-mercapto-naphthalin (XVII)* war ein braunes Öl, das mit Bleiacetat in Alkohol einen gelben Niederschlag von Bleimercaptid, mit Eisenchlorid keine Farbreaktion gab und weder zur Kristallisation gebracht, noch durch Vakuumdestillation gereinigt werden konnte.

Wenn gleiche Gewichtsteile Mercaptan XVII und Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung erhitzt wurden, schied sich alsbald schon während des Kochens eine rotgefärbte Verbindung ab. Sie war amorph, aus keinem der üblichen Lösungsmittel kristallisierbar und konnte lediglich durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Wiederfällen mittels Benzin einigermaßen gereinigt werden. Sie zeigte einen unscharfen Zersetzungspunkt bei 153° und gab bei der Analyse einen für ein *2-Carbäthoxy-oxy-4-pikrylmercapto-naphthalin (XVIII)* etwas zu niedrigen Stickstoffwert.

4·680 *mg* Sbst.: 0·359 *cm*³ N (22°, 738 *mm*).
$C_{19}H_{13}O_9N_3S$. Ber.: N 9·15.
Gef.: „ 8·62.

Ferner wurde das Mercaptan XVII in Äther mit seinem dreifachen Gewicht an Dimethylsulfat versetzt und diese Lösung zwei Stunden lang mit einer auf das Dimethylsulfat berechneten Menge wässeriger 2/n-Sodalösung kräftig geschüttelt. Die heller gewordene ätherische Schichte hinterließ das *2-Carbäthoxy-oxy-4-methylmercapto-naphthalin (XIX)* als gelbbraunes, charakteristisch riechendes Öl, das kein Bleimercaptid mehr bildete und sich weder durch Behandlung mit Lösungsmitteln, noch durch Destillation im Vakuum reinigen ließ. Im letzteren Falle trat Zersetzung unter Verkohlung ein.

Wurde das Mercaptan XVII unter Anwendung einer Stickstoffatmosphäre in Gegenwart der berechneten oder einer überschüssigen Menge monochloressigsauren Kaliums mit Kalilauge vier Stunden gekocht, so bildete sich unter Abspaltung des Carbäthoxylrestes stets ein und dasselbe Produkt. Obwohl es nicht rein zu erhalten war, konnte es außer durch seine positive Reaktion mit Eisenchlorid in Alkohol dadurch, daß es sich in wässerigem Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung löste, als *2-Oxynaphthalin-4-thioglykolsäure* erkannt werden.

Mit überschüssiger alkoholischer Lauge in einem Stickstoffstrom zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt gab schließlich das Mercaptan XVII das beim Ansäuern als Öl sich abscheidende *2-Oxy-4-mercaptonaphthalin (XX)*, das positive Eisenchlorid- und Bleiacetatreaktion zeigte, sich aber durch Vakuumdestillation nicht reinigen ließ.

In gleicher Weise, jedoch ohne Anwendung von Stickstoff, lieferte der Thiomethyläther XIX das noch nicht rein erhaltene *2-Oxy-4-methylmercapto-naphthalin (XXI)*, eine gleichfalls ölige Substanz, die in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid unter teilweiser Abscheidung der Substanz eine Farbänderung (freie Hydroxylgruppe) zeigte, während die Reaktion mit Bleiacetat negativ war.

Da ausgehend von den nur in technischer Reinheit vorliegenden Verbindungen XX und XXI die Gewinnung analysierbarer Kupplungsprodukte mit diazotiertem p-Nitranilin vorläufig nicht zu erwarten war, wurden diese lediglich auf der Baumwollfaser in der schon beschriebenen Weise hergestellt. Zur Imprägnierung diente in beiden Fällen eine 1%ige, stark alkalisch gehaltene Lösung, von der dem Gewebe eine gewichtsgleiche Menge einverleibt wurde. Das aus dem Mercaptan XX mit Diazo-p-nitranilin entstehende *4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-4-mercapto-naphthalin* zeigte eine orangerote Nuance, ähnlich der des Farbstoffs XIII, während das aus dem Thiomethyläther XXI gebildete *4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-4-methylmercapto-naphthalin* eine orange Tönung aufwies.

C) Derivate der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure.

100 *g* einer technischen 37%igen 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure wurden heiß mit einer Lösung von 18·5 *g* Ätzkali in etwa 50 *cm*³ Wasser gelöst, von geringen unlöslichen Verunreinigungen filtriert und kalt bzw. unter weiterer Kühlung von außen mit etwas mehr Chlorkohlensäureäthylester als berechnet, durchgeschüttelt. Aus dem zu einem Brei erstarrten Reaktionsgemisch konnten 36 *g* fast reines *Kaliumsalz der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfosäure (XXII)* gewonnen

werden. Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln spaltet die Verbindung den Carbäthoxylrest leicht wieder ab.

16 *g* des lufttrockenen Kaliumsalzes XXII traten beim Verreiben mit 48 *g* Phosphorpentachlorid sofort unter Erwärmen und Verflüssigung der Masse in Reaktion, bei schärfer getrocknetem Material mußte diese durch Erhitzen auf 135° eingeleitet werden. Nach zweistündigem Erhitzen auf diese Temperatur schied sich beim Zersetzen mit Eis das Rohsulfochlorid (15 *g*) in Form weißer Körner ab. Es löste sich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol u. a. und kristallisierte aus Schwefelkohlenstoff in großen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 117°. Ohne Änderung desselben färbte es sich beim längeren Aufbewahren rosarot. Die Analyse des *2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfochlorids (XXIII)* ergab folgende Werte:

4·292 *mg* Sbst.: 7·761 *mg* CO_2, 1·295 *mg* H_2O.
$C_{13}H_{11}O_5SCl$. Ber.: C 49·58, H 3·52.
Gef.: „ 49·32, H 3·38.

Nach dem einstündigen Kochen des Sulfochlorides mit der zweifach äquivalenten Menge Anilin in benzolischer Lösung, Abfiltrieren vom Anilinchlorhydrat und Digerieren des Abdampfrückstandes mit verdünnter Salzsäure bildete das in theoretischer Ausbeute entstandene Anilid zunächst eine zähe oder sogar ölige Substanz. Die Verbindung kristallisierte jedoch aus Alkohol in schön ausgebildeten, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 129°. Bei der Analyse gab das *2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfanilid (XXIV)* folgende Werte:

5·055 *mg* Sbst.: 0·1862 *cm*³ N (20°, 750 *mm*). — 5·365 *mg* Sbst.: 0·1872 *cm*³ N (20°, 753 *mm*).
$C_{19}H_{17}O_5NS$. Ber.: N 3·77.
Gef.: „ 4·23, 4·03.

Nach zweistündigem Erhitzen des vorstehenden Sulfanilides mit schwacher alkoholischer Lauge schied sich auf Säurezusatz eine Substanz ab, die zunächst amorph und hellbraun gefärbt war. Sie lieferte aus Alkohol umkristallisiert kleine farblose würfelige Kristalle, deren Schmelzpunkt nach häufigem erneutem Umkristallisieren bei 183° lag. Das in theoretischer Ausbeute vorliegende *2-Oxynaphthalin-1-sulfanilid (XXV)* gab den nachstehenden Stickstoffwert:

4·808 *mg* Sbst.: 0·2009 *cm*³ N (21°, 753 *mm*).
$C_{16}H_{13}O_3NS$. Ber.: N 4·68.
Gef.: „ 4·81.

Zwecks Reduktion des Sulfochlorids XXIII wurden 15 *g* desselben nebst 23 *g* Zinkstaub in 75 *cm*³ Alkohol mit 36 *cm*³ 40%iger Salzsäure innerhalb von zwei Stunden nach und nach versetzt, wobei die erste halbe Stunde ohne Erwärmen von außen her gearbeitet wurde. Ein unlösliches Zwischenprodukt, wie bei der gleichen Behandlung des stellungsisomeren Sulfochlorids A, trat in der bald von Gelb nach Hellgelb sich verfärbenden Lösung nicht auf. Aus der schließlich farblos gewordenen Flüssigkeit schied sich beim Eingießen in viel salzsäurehaltiges, kaltes Wasser ein langsam erstarrendes Öl ab. Diese in fast allen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz gab in alkoholischer Lösung weder Bleiacetat- noch Eisenchloridreaktion und bildete daraus farblose Nadeln, die bei 107° schmolzen. Bei längerem Stehen einer alkoholischen Lösung der Verbindung

veränderte sich diese unter Bildung eines intensiv gelb gefärbten Körpers. In Übereinstimmung mit der negativen Bleiacetatreaktion ergab die Analyse das Vorliegen von *2-Naphthylen-1-thiolcarbonat (XXVI).*

4·228 *mg* Sbst.: 10·128 *mg* CO_2, 1·236 *mg* H_2O. — 3·680 *mg* Sbst.: 8·812 *mg* CO_2, 1·061 *mg* H_2O.

$C_{11}H_6O_2S$. Ber.: C 65·31, H 2·99.
Gef.: „ 65·33, 65·31, „ 3·27, 3·23.

Diese Verbindung gab mit einer gewichtsgleichen Menge Pikrylchlorid sowohl in der Hitze als auch bei normaler Temperatur nur schwarzbraune, harzige Einwirkungsprodukte. Unter verschiedenen Versuchsbedingungen mit Semicarbazid sowie mit Phenylhydrazin behandelt, trat sie überhaupt nicht in Reaktion; es konnte stets nur Ausgangsmaterial bzw. ein intensiv gelbes Oxydationsprodukt desselben vorgefunden werden. Beim Erhitzen mit einer berechneten oder überschüssigen Menge Phosphorpentachlorid oder anderer Phosphorchloride auf verschiedene Temperaturen und ebenso beim Erhitzen mit Chlorzink und Ammonchlorid[6] spaltete die Substanz XXVI stets Schwefelwasserstoff ab. Verbindungen mit substituierter Carbonylgruppe wurden nicht vorgefunden. Während also die Verbindung in neutralem Medium kaum in Reaktion trat und mit sauren Stoffen zusammengebracht Zersetzung erfuhr, lieferte sie in alkalischer Lösung das 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin bzw. dessen Derivate wie folgt:

2·7 *g* der Verbindnng XXVI wurden in alkoholischer Lösung nach dem Verdrängen der Luft durch Stickstoff mit 2·7 *g* in wenig Wasser gelöstem Ätzkali versetzt und die orange gewordene Lösung nach zweistündigem Erhitzen und Wiedererkalten ohne Unterbrechung des Stickstoffstromes mit 2/n-Salzsäure angesäuert. Ein abgeschiedenes gelbes Öl, das nach 12 Stunden erstarrte, ließ sich nach dem Lösen in Benzin, was gleichfalls unter Stickstoff vorgenommen wurde, beim starken Abkühlen und Kratzen der Gefäßwände in farblosen, dicken, bei 53° schmelzenden Nadeln gewinnen. In alkoholischer Lösung, worin es sich beim Stehen an der Luft intensiv gelb färbte, gab das Produkt mit Bleiacetat einen sattgelben Niederschlag von Bleimercaptid und mit Eisenchlorid eine Grünfärbung. Die Analyse der im stickstoffgefüllten Exsiccator über Chlorcalcium und Paraffin zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz erwies das Vorliegen eines *2-Oxy-1-mercaptonaphthalins (XXVII).*

4·074 *mg* Sbst.: 10·176 *mg* CO_2, 1·616 *mg* H_2O. — 4·085 *mg* Sbst.: 5·494 *mg* $BaSO_4$.

$C_{10}H_8OS$. Ber.: C 68·13, H 4·58, S 18·21.
Gef.: „ 68·12, „ 4·44, „ 18·47.

Bei längerem Stehen einer alkoholischen Lösung der Verbindung XXVI oder des Mercaptans XXVII sowie bei Überführung der ersteren in das Mercaptan XXVII ohne Anwendung einer Stickstoffatmosphäre[4] bildete sich unter Einwirkung des Luftsauerstoffs ein und dieselbe intensiv gelbe Verbindung, die man rascher durch Zugabe gelinder Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, zu einer alkoholischen Lösung des Mercaptans XXVII darstellen kann. Sie gibt keine Fällung mit Bleiacetat, in Gegenwart des Eisenchlorids jedoch eine braungrüne Färbung, löst sich in Alkalien und ist durch Säuren wieder fällbar. Außer durch Sublimation konnte sie auch durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus Eisessig in gelben, bei 169° schmelzenden Nadeln erhalten und durch Analyse als das *Bis-(2,2'-oxynaphthalin)-1,1'-disulfid (XXVIII)* erkannt werden[4].

4·665 *mg* Sbst.: 11·690 *mg* CO_2, 1·660 *mg* H_2O.
$C_{20}H_{14}O_2S_2$. Ber.: C 68·52, H 4·03.
Gef.: „ 68·34, „ 3·98.

Mit Pikrylchlorid in Alkohol gab das Mercaptan XXVII an Stelle eines gut kristallisierenden Pikrates dasselbe dunkle, harzige Produkt wie die Verbindung XXVI.

Wurden 0·65 *g* disulfidfreies 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin in Benzol in einer Stickstoffatmosphäre mit 0·91 *g* Benzoylchlorid zwei Stunden erhitzt, so schieden sich aus der siedenden gelben Lösung weiße Kristalle ab. Ohne Abtrennung derselben wurde das Lösungsmittel verdampft und der gesamte Rückstand mit 2/n-Kalilauge digeriert. Es verblieben etwa 1·2 *g* einer weißen Substanz, die aus Eisessig in farblosen, rhombischen Kristallen vom Schmelzpunkt 166° erhalten wurde. Außer durch ihre Unlöslichkeit in Alkalilaugen und ihre negative Reaktion mit Bleiacetat sowie mit Eisenchlorid war sie auf Grund ihrer Analyse als das *2-Benzoyloxy-1-benzoylmercapto-naphthalin (XXIX)* zu erkennen.

4·626 *mg* Sbst.: 12·680 *mg* CO_2, 1·730 *mg* H_2O.
$C_{24}H_{16}O_3S$. Ber.: C 74·96, H 4·20.
Gef.: „ 74·76, „ 4·19.

Wenn in gleicher Weise wie vorher ein stark disulfidhaltiges Mercaptan XXVII, jedoch ohne Zuhilfenahme eines Stickstoffstromes mit Benzoylchlorid behandelt wurde, so hinterblieb nach dem Abdunsten des Benzols und Auslaugen des Rückstandes mit 2/n-Kalilauge eine rosagefärbte, feste Substanz, die gleichfalls weder mit Bleiacetat noch mit Eisenchlorid reagierte und sich aus Eisessig in rhombischen, bei 191·5° schmelzenden Kristallen abschied. Ihre Analyse und ihre Eigenschaften weisen auf das Vorliegen des *Bis-(2,2'-benzoyloxy-naphthalin)-1,1'-disulfids (XXX)* hin.

4·039 *mg* Sbst.: 10·711 *mg* CO_2, 1·424 *mg* H_2O.
$C_{34}H_{22}O_4S_2$. Ber.: C 73·08, H 3·97.
Gef.: „ 72·33, „ 3·95.

Nach zweistündigem Kochen von 0·7 *g* 2-Naphthylen-1-thiolcarbonat oder 0·7 *g* disulfidfreiem Mercaptan XXVII mit 0·33 *g* bzw. 0·38 *g* Monochloressigsäure und überschüssigem, wässerigem Alkalihydroxyd in einer Stickstoffatmosphäre schied sich beim Ansäuern der filtrierten Lösung eine zunächst gelbbraune lockere Masse ab, die aus Wasser umkristallisiert lange, bei 113° schmelzende Nadeln bildete. Während sie mit Bleiacetat keine Reaktion gab, zeigte sie eine blaugrüne Färbung mit Eisenchlorid und lieferte Analysenwerte, die der Formel $C_{12}H_{10}O_3S$ einer *2-Oxynaphthalin-1-thioglykolsäure (XXXI)* entsprachen.

3·690 *mg* Sbst.: 8·300 *mg* CO_2, 1·509 *mg* H_2O. — 3·526 *mg* Sbst.: 7·991 *mg* CO_2, 1·361 *mg* H_2O.
$C_{12}H_{10}O_3S$. Ber.: C 61·50, H 4·30.
Gef.: „ 61·35, 61·81, „ 4·58, 4·32.

Die Gewinnung eines 2-Oxy-1-methylmercaptonaphthalins wurde zunächst ausgehend von der Verbindung XXVI und dem Mercaptan XXVII versucht, blieb jedoch ergebnislos. Mit Dimethylsulfat allein trat die Verbindung XXVI in ätherischer Lösung überhaupt nicht in Reaktion. Bei weiteren Versuchen in ätherischer

Lösung mit steigenden Mengen Dimethylsulfat, wobei mit überschüssiger Sodalösung in der Kälte oder Wärme durchgeschüttelt wurde, hinterließ die abgetrennte, gewaschene Ätherschicht gelbbraune bis braune ölige Produkte, die zwar nicht mit Bleiacetat, wohl aber mit Eisenchlorid reagierten, es jedoch nicht gestatteten, das auf Grund der genannten Reaktionen erwartete Vorliegen des gesuchten Thiomethyläthers nachzuweisen oder diesen zu isolieren. Möglicherweise ist in den erhaltenen Substanzen außer unverändertem Ausgangsmaterial (XXVI), das zwar nur in den Fällen nachweisbar blieb, bei denen die geringste Menge Dimethylsulfat zur Einwirkung kam, und geringen Mengen des gelben Disulfids XXVIII auch das *2-Oxy-2'methoxy-bis-(naphthalin)-1,1'-disulfid (XXXIII)* oder eine kernmethylierte Substanz enthalten.

Ähnliche ölige Produkte, aus denen sich jedoch durch Destillation unter vermindertem Druck in einem Stickstoffstrom eine einheitliche Verbindung isolieren ließ, entstanden, wenn in alkoholischer Lösung auf die Verbindung XXVI die berechnete oder eine überschüssige Menge Dimethylsulfat in Gegenwart von gleichfalls überschüssigem Natriumcarbonat oder Kaliumhydroxyd in der Kälte oder in der Wärme zur Einwirkung kam. Die mit Salzsäure aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit restlos ausfällbare Substanz enthielt zwar im Rohzustande noch Verbindungen, die mit Eisenchlorid eine Farbreaktion gaben, löste sich jedoch nach der Destillation nicht mehr in wässerigen Alkalien. Der äußerst starke lauchartige Geruch, den die Substanz nach der Destillation aufwies, ebenso wie ihre leichte Braunfärbung lassen vermuten, daß sie sich beim Siedepunkte (260° bei 12 *mm* Druck) bereits zu zersetzen beginnt. Die erhaltenen Analysenwerte weisen auf die Entstehung eines *2-Methoxy-1-methylmercapto-naphthalins (XXXII)* hin.

3·654 *mg* Sbst.: 9·552 *mg* CO_2, 1·982 *mg* H_2O.
$C_{12}H_{12}OS$. Ber.: C 70·53, H 5·93.
Gef.: „ 71·29, „ 6·07.

Reines 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin lieferte jeweils dieselben Gemische bzw. Verbindungen mit Dimethylsulfat wie die Verbindung XXVI.

Weitere Versuche, ein 2-Oxy-1-methylmercapto-naphthalin durch Umsetzung des Silbersalzes des Mercaptans XXVII mit Jodmethyl bzw. des Bleimercaptids mit Dimethylsulfat zu gewinnen, verliefen gleichfalls negativ, indem im ersten Falle überhaupt keine Reaktion herbeizuführen war, während sie im zweiten Fall trotz Fernhaltung jeglicher Feuchtigkeit so verlief, daß sich unter Wasseraufnahme Methylalkohol, Bleisulfat und freies 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin bildeten. Letzteres oxydierte sich an der Luft rasch zum Disulfid XXVIII und war als solches durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt leicht nachweisbar.

Mit diazotierten Basen lieferten die meisten Abkömmlinge der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure, so deren Kaliumsalz oder das Anilid XXV, ferner die 2-Oxynaphthalin-1-thioglykolsäure (XXXI) und schließlich auch das 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin, letzteres nach dem Lösen mit Alkali in einer Stickstoffatmosphäre nur schwach gefärbte Verbindungen, indem offenbar an Stelle normaler Azofarbstoffe sich unbeständige Azoäther mit wechselndem Stickstoffgehalt bildeten. Nach der Behandlung mit diazotiertem p-Nitranilin konnte in keinem Falle eine Bildung von gewöhnlichem Eisrot unter Abspaltung des in Stellung 1 befindlichen Substituenten beobachtet werden, vielmehr enthielten die entstandenen rötlichen Verbindungen auch nach oftmaliger Behandlung mit den für

das Umkristallisieren von Eisrot in Betracht kommenden Lösungsmitteln (Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol wurden hiefür abwechselnd benutzt) stets noch reichlich Schwefel. Das mattorange gefärbte Kupplungsprodukt aus Mercaptan XXVII und Diazo-p-nitranilin, dessen alkalische Lösung rot war, gab bei der Analyse nicht das Vorliegen eines Azofarbstoffes in Analogie zu der Formel XIII, sondern nur etwa ein Drittel des für diesen Fall zu erwartenden Stickstoffgehaltes.

3·889 *mg* Sbst.: 0·1333 cm^3 N (20°, 750 *mm*).
$C_{16}H_{11}O_3N_3S$. Ber.: N 12·93.
Gef.: „ 3·94.

Auch auf Baumwollgewebe konnte nach Imprägnierung desselben mit 1% 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin beim anschließenden Entwickeln mit diazotiertem p-Nitranilin nur eine matte rötlich-orange Färbung erzielt werden.

Über das Peganin (Vasicin)

(XIII. Mitteilung)

Von

E. Späth

wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingegangen am 1. 7. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 20. 10. 1938)

Über das Alkaloid Peganin (Vasicin) liegen bisher etwa 40 Arbeiten vor, von denen der weitaus größte Teil aus den Jahren 1932—1936 stammt. Nicht weniger als 8 Arbeitskreise haben sich in letzter Zeit an diesen Untersuchungen beteiligt, was daraus zu erklären ist, daß die Base einem neuen, komplizierteren Ringsystem angehört und daß ihre Aufklärung verschiedene Schwierigkeiten mit sich brachte. Diese Bearbeitung durch mehrere Forscher veranlaßte eine beschleunigte Durchführung der Untersuchungen, so daß heute einwandfreie Beweise für die Konstitution des Peganins (Vasicins), seine Synthese in der Razemform und in den optisch aktiven Komponenten, sowie Angaben über die Struktur der meisten Abbauprodukte vorliegen. Es scheint daher zweckmäßig, die stark verstreuten Resultate zusammenzufassen und dabei eine kritische Durchsicht der Literatur zu geben.

Das Vorkommen eines Alkaloides in den Blättern von Adhatoda vasica (L.) Nees ist gerade seit 50 Jahren bekannt. D. Hooper[1] hat diese Droge, welche über ganz Indien sehr verbreitet vorkommt, als erster genauer chemisch untersucht. Dort wird sie wegen ihrer guten Wirksamkeit als Expectorans, als krampflösendes Mittel und ganz allgemein bei Lungen- und katarrhalischen Erkrankungen vielfach verwendet. Die Pflanze soll auch zur Schädlingsbekämpfung dienen, z. B. Fliegen, Flöhe, Moskitos und Tausendfüßler töten, ohne sie vorher zu betäuben. Hooper findet bei der Untersuchung von Adhatoda vasica (L.) Nees auf Inhaltsstoffe eine Säure, die Adhatodasäure, über die nichts weiter berichtet worden ist, und eine nichtflüchtige, bittere Base, welche farb- und geruchlose Kristalle bildet.

Diese Base wurde als *Vasicin* bezeichnet und von J. N. Sen und T. P. Ghose[2] näher untersucht. Als Schmp. gaben sie 190—191°

[1] Pharmac. J. (3) **18** (1888) 841; Chem. Zbl. **1888**, 726.

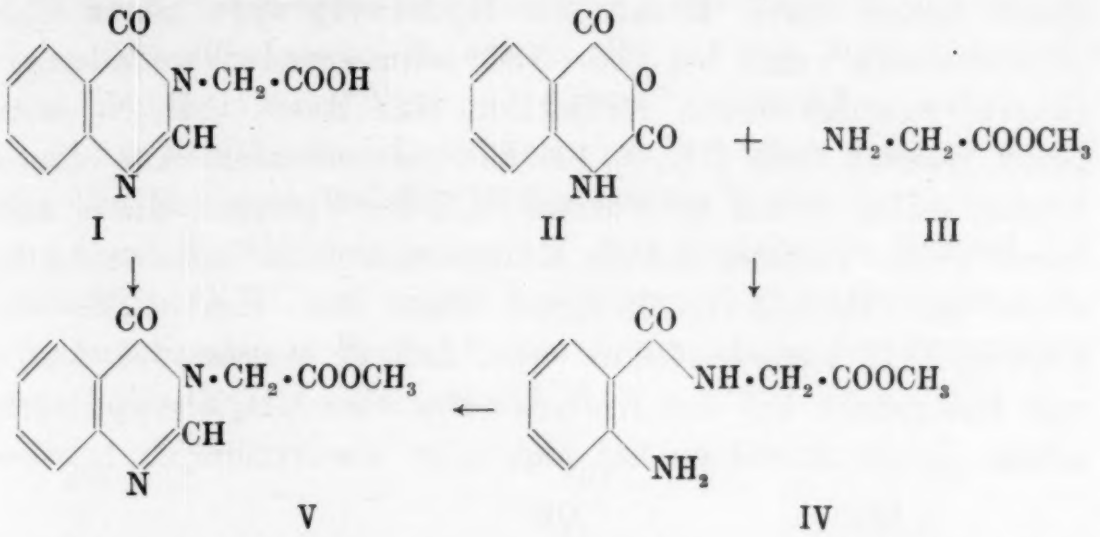
[2] Quart. J. Indian chem. Soc. **1** (1924) 315; Chem. Zbl. **1925**, II, 1767.

an, die Bruttoformel bestimmten sie zu $C_{11}H_{12}ON_2$. Ihr Vasicin soll leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol und Methylalkohol sein, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol. Es war optisch inaktiv und verhielt sich trotz der Gegenwart von 2 Stickstoff-Atomen in der Molekel als einsäurige Base.

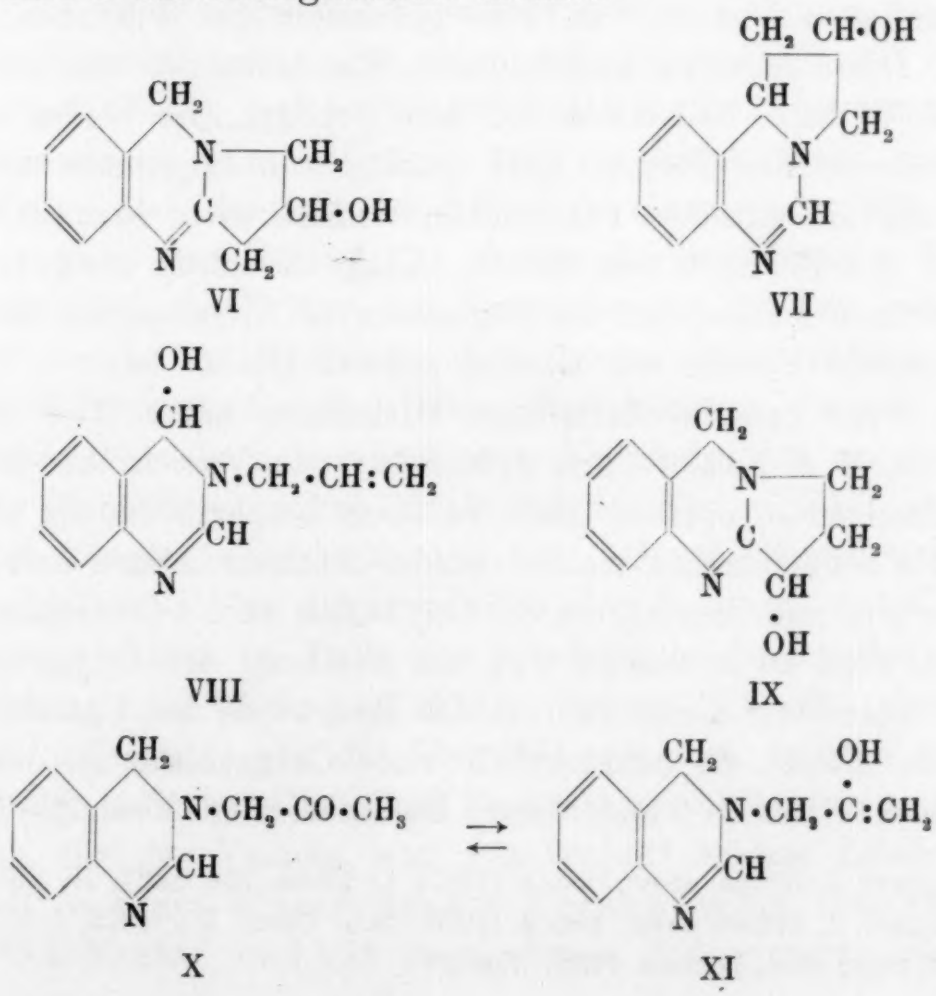
Das *Peganin*, $C_{11}H_{12}ON_2$, wurde in den Laboratorien der Firma E. Merck entdeckt und zur näheren Untersuchung an E. Späth übersandt. Dieser Autor hat sodann zunächst gemeinsam mit E. Lederer die Bearbeitung des Peganins, das bei der fabriksmäßigen Gewinnung der therapeutisch wichtigen Alkaloide von Peganum harmala L. anfiel, in Angriff genommen. Wegen der Bruttoformel und der übrigen Eigenschaften dieses Alkaloids konnte man zunächst daran denken, daß das Peganin, welches keine phenolische Hydroxylgruppe und keinen Methoxylrest enthielt, gleich dem Harmin und Harmalin in die Reihe der Carbolin-Alkaloide gehöre und z. B. ein Oxy-tetrahydro-carbolin sein könnte. Dehydrierungsversuche[3] ergaben jedoch keine Substanz von Carbolin-Charakter, sodaß diese Annahme nicht aufrecht erhalten wurde. Zu einem wohldefinierten Abbauprodukt führte die Oxydation des Peganins mit Kaliumpermanganat. Dabei entstand eine bei 237° schmelzende Säure, deren Methylester bei 152·5° schmolz. Da die Säure die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_3N_2$ aufwies und beim Erhitzen mit Lauge Anthranilsäure lieferte[3], zogen E. Späth und E. Nikawitz[4] dafür mehrere Formeln in Betracht, welche sämtlich den Chinazolinring enthielten. Hiefür sprach das Ergebnis der hydrolytischen Spaltung, bei der Anthranilsäure auftrat, und die Bruttoformel, sowie der gesättigte Charakter der Abbausäure. Zur weiteren Aufklärung ihrer Struktur wurde nach dem zweiten Spaltstück der Hydrolyse gesucht, doch konnte weder Methylamin, noch Ammoniak oder Oxalsäure aufgefunden werden. Schließlich gelang es, aus der Mutterlauge, aus der die Anthranilsäure extrahiert worden war, durch Benzoylierung Hippursäure zu erhalten, so daß hiermit das gesuchte zweite Spaltstück als Glykokoll erkannt war. Die Abbausäure vom Schmp. 237° entsprach also der Formel I, 4-Oxo-3,4-dihydrochinazolyl-(3)-essigsäure. Dieser Befund ließ sich durch die Synthese des Methylesters (V, Schmp. 152·5°) weiter stützen. E. Späth und F. Kuffner[5] führten sie in der Weise durch, daß sie den

[3] E. Lederer, Diss. Univ. Wien, 1930.
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 45.
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1494.

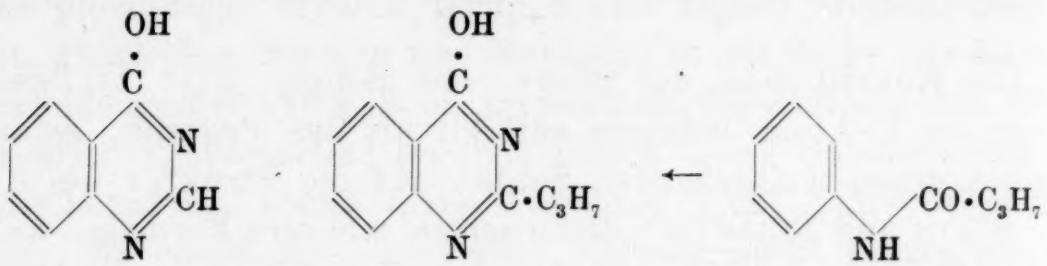
aus Isatosäure-anhydrid (II) und Glykokoll-methylester (III) erhältlichen o-Aminohippursäure-methylester (IV) mit Ameisensäure kondensierten (V).



Die Konstitution der Säure vom Schmp. 237° (I), welche nur um ein C-Atom weniger enthielt als das Peganin, erlaubte natürlich einen weitgehenden Schluß auf die Struktur des Alkaloids. SPÄTH und NIKAWITZ[4] diskutierten mehrere Formeln, welche für das Peganin in Betracht kamen (VI—XI u. a.), und gaben schließlich der Formel VIII den Vorzug, weil sie die Bildung der Säure I am zwanglosesten erklärt.



Einige Zeit vorher hatte T. P. GHOSE[6] mehrere Abbaureaktionen mit dem Vasicin vorgenommen. So ergab die Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Oxy-chinazolin (XII). Vasicin konnte dieser Autor durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Chlor in „Chlorvasicin", eine bei 136—137° schmelzende Verbindung, überführen, aus der durch Reduktion eine Base $C_{11}H_{12}N_2$ entstand, deren Hydrat (mit $\frac{1}{2}$ H_2O) bei 87—88° schmolz. Aus diesen Befunden schloß er auf die Formel XIII des Vasicins, die er noch dadurch weiter stützte, daß die Kalischmelze des Vasicins Anthranilsäure und Essigsäure lieferte. Über den Rest C_3H_7- in der Formel XIII äußerte GHOSE nur, daß er wegen des Auftretens von Essigsäure bei der Kalischmelze eine CH_3-Gruppe enthalten müsse. Diese Annahme hat sich aber als irrtümlich erwiesen.



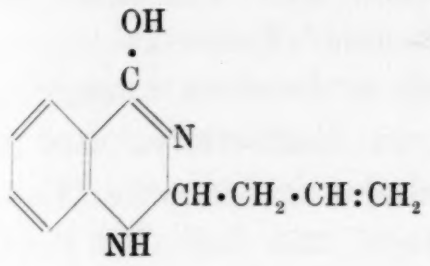
XII XIII XIV

Ein Jahr später haben A. K. DE und J. N. RÂY[7] den Schmp. des natürlichen Vasicins zu 196° gefunden, das Pikrat schmolz bei 199°. Diese Autoren haben durch Kondensation von n-Butyranilid (XIV) bzw. Isobutyranilid mit Urethan die beiden möglichen Isomeren der Formel XIII synthetisch dargestellt und ermittelt, daß sie mit dem natürlichen Vasicin nicht identisch sind, daß also die Formeln von GHOSE (XIII) unrichtig sind. DE und RÂY berichten ferner, daß im Gegensatz zu Angaben von SEN und GHOSE[2] reines Vasicin in Alkohol schwer löslich ist.

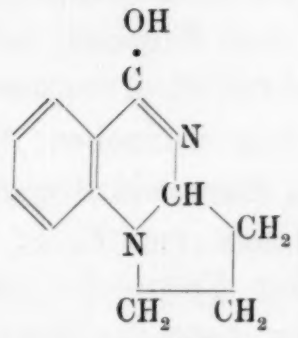
In einer gemeinschaftlichen Mitteilung haben T. P. GHOSE, S. KRISHNA, K. S. NARANG und J. N. RÂY[8] das Vasicin als eine bei 198° schmelzende, optisch inaktive Base beschrieben, sie wiederholten die Kalischmelze, welche wieder Anthranilsäure und Essigsäure lieferte und bestätigten die Oxydation zum 4-Oxy-chinazolin. Sie bemerkten zwar hierzu, daß die Stellung der Oxygruppe in dieser Verbindung nicht mit der des Hydroxyls des Vasicins identisch sein müsse, da bekanntlich viele Chinazoline in der Stellung 4 leicht Sauerstoff aufnehmen. Da sie aber am Vasicin schwach

[6] Quart. J. Indian chem. Soc. **4** (1927) 1; Chem. Zbl. **1927**, II, 439.
[7] Quart. J. Indian chem. Soc. **4** (1927) 541; Chem. Zbl. **1928**, I, 1774.
[8] J. chem. Soc. London **1932**, 2740.

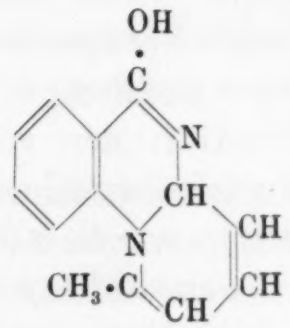
phenolische Eigenschaften gefunden haben wollen, hielten sie am Vorhandensein der 4-Oxygruppe im Vasicin fest. Durch Einwirkung alkalischer Reagenzien unter bestimmten Bedingungen haben diese Autoren eine Isomerisierung des Vasicins zu dem bei 164° schmelzenden Isovasicin erzielt. Da sie das Jodmethylat des Vasicins, welches schon SEN und GHOSE[2] beschrieben haben, als identisch mit dem Isovasicin-jodmethylat befanden, nahmen sie an, daß das Vasicin auch bei der Methylierung in das Isovasicin umgelagert wird. Schließlich gaben sie dem Vasicin die Formel XV, dem Isovasicin XVI und einem bei energischer Acetylierung des Vasicins entstandenen Produkt vom Schmp. 164° der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}ON_2$ die Formel XVII.



XV



XVI



XVII

Die Vasicinformel XV, welche GHOSE, KRISHNA, NARANG und RÂY aufgestellt haben, hat nun große Ähnlichkeit mit der Peganinformel (VIII), welche SPÄTH und NIKAWITZ bevorzugten. Die letztgenannten Autoren waren nun vor die Aufgabe gestellt, auf die Frage der Identität der Alkaloide einzugehen. Für die Identität sprach der Schmp. der freien Basen (Peganin 211—212°, Vasicin 198°), der Schmp. der Verbindungen, die aus beiden Basen durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Chlor erhalten wurden (136—137°) und die Ergebnisse des Abbaues, da alle von den indischen Forschern beschriebenen Verbindungen, soweit sie eindeutig identifiziert waren, auch von der Formel VIII aus erklärt werden konnten. Die Isolierung der 4-Oxy-3,4-dihydro-chinazolyl-(3)-essigsäure (I) bei der Oxydation des Peganins mit Kaliumpermanganat[4] hätte im Falle der Identität der beiden Alkaloide zur Ablehnung der indischen Formulierung XV für das Vasicin führen müssen. Gegen die Identität sprachen freilich einige Angaben der indischen Chemiker. Peganin war in Aceton recht schwer löslich, für das Vasicin war von GHOSE[2] leichte Löslichkeit ermittelt worden. Ferner konnte Peganin unter den von GHOSE, KRISHNA, NARANG und RÂY angegebenen Bedingungen nicht in ein

Isomeres umgelagert werden. Schließlich hatten E. SPÄTH und E. NIKAWITZ bei der milden Acetylierung ein normal zusammengesetztes O-Acetyl-peganin $C_{13}H_{14}O_2N_2$ erhalten, das anfangs ölig blieb und für das später E. SPÄTH, F. KUFFNER und N. PLATZER[9] den Schmp. 122—123° fanden, während die indischen Autoren die oben erwähnte Verbindung (Schmp. 164°) von anderer Bruttoformel beschrieben hatten.

Zunächst haben E. SPÄTH und F. KUFFNER[10] ein von E. MERCK stammendes Vasicin mit dem Peganin direkt verglichen und den Schmp. des Vasicins bei 211—212° gefunden. Durch die Mischprobe der freien Basen, der Chlorhydrate und der Chlorabkömmlinge konnte die Identität des MERCKschen Vasicins mit dem Peganin sicher nachgewiesen werden. Durch den Austausch von Originalpräparaten von Peganin mit Vasicin (KRISHNA) konnten bald nachher E. SPÄTH, F. KUFFNER und N. PLATZER[11] auch die Identität der von den indischen Autoren bearbeiteten und als Vasicin bezeichneten Base mit Peganin eindeutig beweisen. Gleichzeitig wurde allerdings von K. S. NARANG und J. N. RÂY[12], die sich ebenfalls mit der Frage der Identität der beiden Alkaloide beschäftigten, wieder die Alkalilöslichkeit des Vasicins hervorgehoben, doch zeigten W. E. HANFORD, P. LIANG und R. ADAMS[13], daß die Löslichkeit von Vasicin in Wasser und verd. Alkali gleich ist, nämlich 1%. Diese Autoren haben auch festgestellt, daß Vasicin in Gegensatz zu den Angaben von SEN und GHOSE in Aceton schwer löslich ist (0·2%). Also auch die amerikanischen Autoren zweifelten nicht an der Identität von Peganin und Vasicin. SPÄTH und NIKAWITZ[4] erhielten durch Reduktion von Peganin mit Natrium und Amylalkohol eine bei 69—70° schmelzende Base $C_{11}H_{14}N_2$, die später auch von HANFORD, LIANG und ADAMS aus dem Vasicin gewonnen wurde.

Es ist sehr bemerkenswert, daß das zu den Zygophyllaceen gehörige Peganum harmala L. und die Adhatoda vasica (L.) Nees, welche eine Acanthacee ist, dasselbe Alkaloid führen, obwohl die beiden Familien keinerlei botanische Verwandtschaft erkennen lassen.

Da die beiden Alkaloide miteinander identisch sind, mußten

---

[9] Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 935.
[10] Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 868.
[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 497.
[12] Current Sci. **2** (1934) 388; Chem. Zbl. **1934**, II, 613.
[13] J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2780.

sie die gleiche Konstitutionsformel haben. Die Identifizierung der 4-Oxo-3,4-dihydrochinazolyl-(3)-essigsäure (I) als Oxydationsprodukt schloß nach der Argumentation von SPÄTH[4, 10] die Formel XV aus. Wohl haben später NARANG und RÂY[12] die Bildung der Abbausäure I aus der Formel XV durch einen intermediären Ringschluß zu erklären versucht, doch wiesen SPÄTH und KUFFNER[5] diese Hypothese zurück.

Verschiedene Autoren waren nun bemüht, die Formel VIII, welche zwar den besten, aber nicht vollkommen befriedigenden Ausdruck der Konstitution des Peganins vorstellte, zu überprüfen. Es handelte sich hier um zwei Hauptfragen:

1. Besitzt das Peganin einen Chinazolinring mit einer Seitenkette oder ein tricyclisches Ringsystem?

2. Ist das O-Atom an der Stelle 4 der Abbausäure I schon im Peganin vorhanden oder tritt es bei der Kaliumpermanganat-Oxydation erst ein?

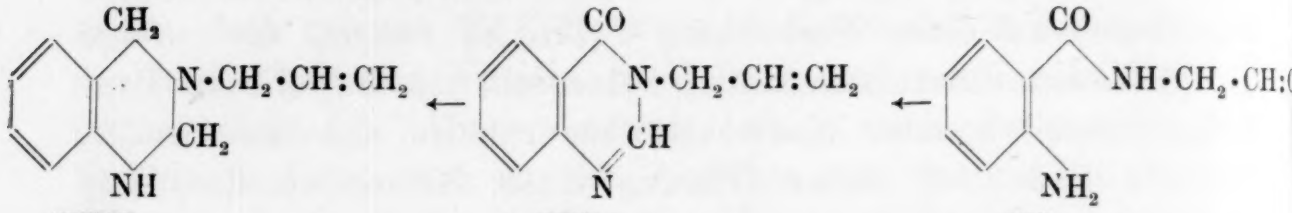
Die Befunde von SPÄTH und NIKAWITZ wiesen ziemlich sicher darauf hin, daß das Peganin kein tricyclisches Gebilde vorstellt, da die Reduktion des Peganins mit Zinn und Salzsäure ebenso wie die der Base $C_{11}H_{14}N_2$ (Schmp. 69—70°, später als Pegan bezeichnet) zu einer Verbindung $C_{11}H_{16}N_2$ führte, die infolge ihrer Elementarzusammensetzung keinesfalls ein tricyclisches Benzolderivat sein konnte. Wenn man aber trotzdem annehmen wollte, daß die Reduktion unter Öffnung eines Ringes zu der Base $C_{11}H_{16}N_2$ vor sich ginge, so sprach doch wieder dagegen, daß bei der Kaliumpermanganat-Oxydation von Peganin stets nur die Säure I auftrat, aber niemals eine Dicarbonsäure gefaßt werden konnte, während doch ein tricyclisches Gebilde noch eine zweite Haftstelle eines Ringkohlenstoffes hätte besitzen sollen, welches ebenfalls als Carboxylgruppe hätte auftreten können.

Eine teilweise Entscheidung brachten zunächst mehrere Synthesen, nämlich eine Synthese der Verbindung VIII, welche TH. M. REYNOLDS und R. ROBINSON[14] beschrieben, ferner Synthesen der Base XXI und der Base XVIII, welch letztere im Falle des Zutreffens der Konstitution VIII für das Peganin mit der Base $C_{11}H_{14}N_2$ vom Schmp. 69—70° identisch sein mußte. Die letztgenannte Synthese wurde auf sehr ähnlichen Wegen von NARANG und RÂY[12], HANFORD, LIANG und ADAMS[13] und SPÄTH, KUFFNER und PLATZER (nicht veröffentlicht) ausgeführt. REYNOLDS und

[14] Nature **134** (1934) 142.

Robinson addierten an Chinazolin Allyljodid und führten das erhaltene quartäre Salz in die Carbinolbase über, der sie die Formel VIII zuschrieben. Sie war vom natürlichen Peganin vollkommen verschieden. Daher lehnten diese Autoren die Formel VIII für das Peganin ab und bevorzugten die auch von Späth und Nikawitz[4] diskutierte Struktur VII. Dabei äußerten die englischen Autoren allerdings Bedenken, namentlich wegen der optischen Inaktivität des Alkaloids. Sie zogen hierbei nicht in Erwägung, daß in manchen Fällen razemische Basen in der Natur vorkommen und daß sich manche Alkaloide bei der Aufarbeitung des Pflanzenmaterials razemisieren.

Noch überzeugender wirkte die Synthese und genauere Untersuchung des 3-Allyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-chinazolins (XVIII) durch Reduktion der Verbindung XIX, die ihrerseits leicht durch Addition von Allyljodid an 4-Oxy-chinazolin (XII), welche M. L. Beri, K. S. Narang und J. N. Rây durchführten[12, 15], oder aus Isatosäureanhydrid (II) über das Allylamid der Anthranilsäure (XX) (nach Hanford, Liang und Adams)[13] dargestellt werden konnte. Übrigens haben schon C. Paal und K. Stollberg[16] die Base XVIII beschrieben.



XVIII XIX XX

Da die Base XVIII von dem Abbauprodukt des Peganins von der Formel $C_{11}H_{14}N_2$ (Pegan) verschieden war, konnte die Struktur VIII für das Peganin nicht zutreffend sein. Dieses Ergebnis sicherten die amerikanischen Autoren[13] noch durch Synthesen der Base XXI, die mit dem entsprechenden Reduktionsprodukt des Chlordesoxypeganins nicht identisch war. Sie zogen nunmehr die Formel VI für das Peganin in Betracht.

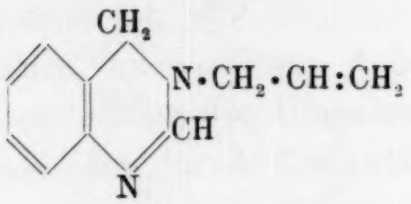
Auch K. S. Narang und J. N. Rây[17] befaßten sich mit der durch die Ergebnisse von Th. M. Reynolds und R. Robinson geschaffenen Sachlage, indem sie für das Peganin die Formeln VII und XXII diskutierten. Die letztere erklärt die Bildung der Späth-Nikawitzschen Abbausäure I wieder nur unter der Annahme eines intermediären Ringschlusses.

---

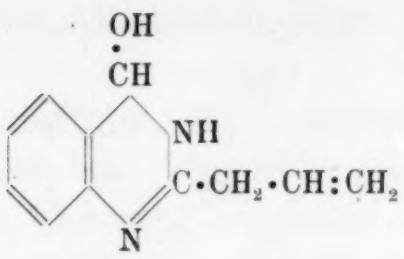
[15] J. Indian chem. Soc. **12** (1935) 395; Chem. Zbl. **1936** I, 781.

[16] J. prakt. Chem. [2] **48** (1893) 569.

[17] Chem. and Industry **53** (1934) 698; Chem. Zbl. **1935** I, 1557.

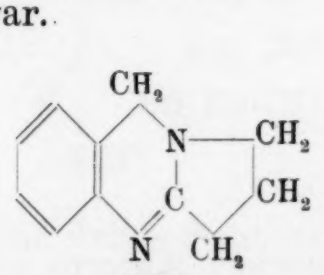


XXI

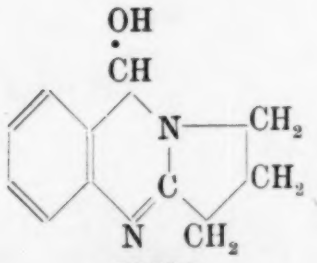


XXII

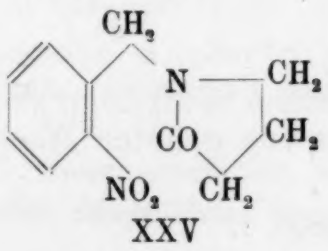
SPÄTH, KUFFNER und PLATZER[11] haben dieselbe Synthese des 3-Allyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-chinazolins (XVIII) ausgeführt wie HANFORD, LIANG und ADAMS, aber nicht veröffentlicht. Sie zogen es vielmehr vor, sich der Synthese der Base XXIII zuzuwenden, um zu untersuchen, ob dieses Ringsystem im Peganin vorhanden ist. Wenn man nämlich dem Peganin eine der Formeln VI, IX oder XXIV zuerteilt, so müßte die Base, welche durch Reduktion aus Chlordesoxypeganin entsteht und deren Hydrat GHOSE[6] sowie HANFORD, LIANG und ADAMS[13] in Händen gehabt haben, der Konstitution XXIII entsprechen. SPÄTH, KUFFNER und PLATZER[11] haben zunächst das gewünschte Abbauprodukt erstmalig wasserfrei als eine bei 101-102° schmelzende Verbindung dargestellt und dann die Synthese von XXIII in der folgenden Weise ausgeführt: Aus Pyrrolidon wurde der 4-Amino-buttersäuremethylester dargestellt und diese Verbindung mit o-Nitrobenzylchlorid zum N-o-Nitrobenzyl-pyrrolidon (XXV) kondensiert. Bei der Reduktion dieser Nitroverbindung mittels Zinnchlorür entstand das N-o-Aminobenzyl-pyrrolidon (XXVI), aus dem schließlich durch Wasserabspaltung die Verbindung XXIII gewonnen werden konnte. Sie erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem bei 101-102° schmelzenden Abbauprodukt des Peganins und ließ sich auch weiter zu einer bei 69—70° schmelzenden Verbindung reduzieren, die mit dem schon mehrfach erwähnten Pegan identisch war.



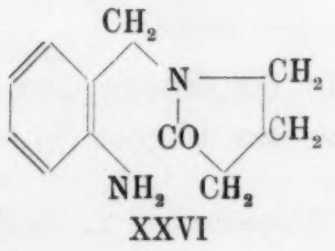
XXIII



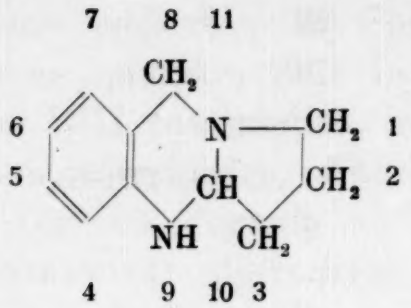
XXIV



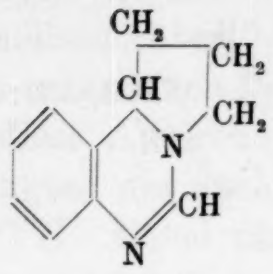
XXV



XXVI



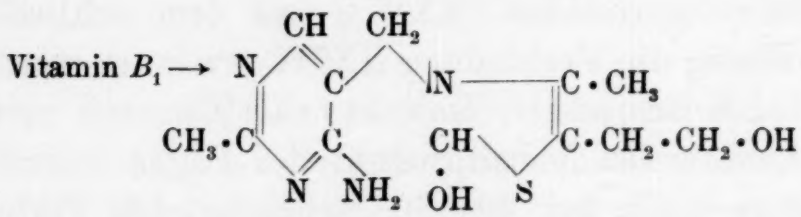
XXVII

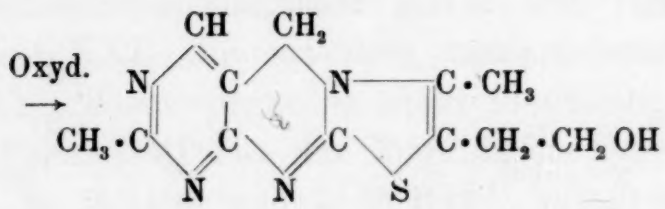


XXVIII

Dieses kann als Grundskelett des Peganins aufgefaßt werden und wird nach dem in XXVII angegebenen Schema beziffert. Auf dieser Nomenklatur fußend erhält die bei 101—102° schmelzende Base XXIII die Bezeichnung Pegen-(9).

Der Ringschluß von XXVI zum Pegen-(9) (XXIII) ist auch dadurch interessant, daß er in der Chemie des Vitamins B_1 eine Rolle gespielt hat. K. Makino und T. Imai[18] haben nämlich auf Grund verschiedener Überlegungen angenommen, daß eines der beiden C-Atome, welche von anderen Autoren zuerst als Äthylgruppe, dann als 2 Methylreste formuliert worden waren, eine Methylenbrücke bildet. Unter dieser jetzt allgemein als richtig anerkannten Annahme konnten die japanischen Autoren die Thiochrombildung aus dem Vitamin in folgender Weise in Parallele zu unserer Ringschlußreaktion setzen:





In den Formeln, welche die japanischen Autoren angeben, ist die Methylgruppe im Pyrimidinkern an einer unrichtigen Stelle angeordnet.

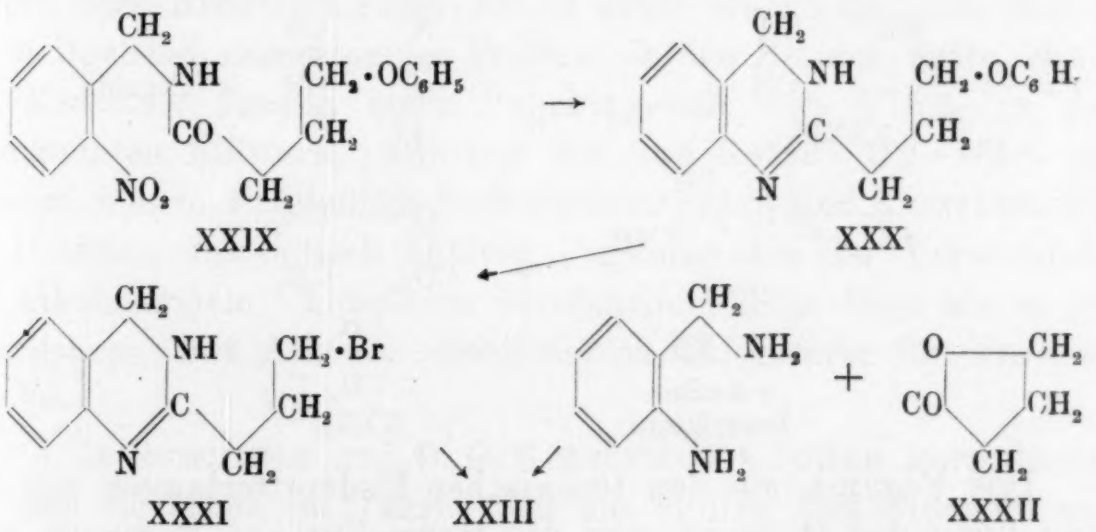
Für die Frage der Konstitution des Peganins war unsere Synthese des Pegens-(9) und des Pegans von größter Wichtigkeit,

[18] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **239** (1936) I.

da sie der positive Beweis für das dem Alkaloid zugrunde liegende Ringsystem ist.

Kurz nach dieser Arbeit berichteten W. E. HANFORD und R. ADAMS[19] über die Umsetzung einer bei 96·5—97·5° schmelzenden Base, die durch Reduktion von Chlordesoxy-vasicin erhalten wurde — es lag also Pegen-(9) vor — mit Benzaldehyd, die unter Abspaltung von Wasser vor sich ging. Ein solches Verhalten ist mit der Formel XXVIII unvereinbar, weshalb HANFORD und ADAMS für diese Base gleichfalls Formel XXIII annahmen. Den Beweis für diese Struktur führten auch diese Autoren durch Synthese.

Sie reduzierten die Nitrogruppe des o-Nitrobenzylamids der γ-Phenoxy-buttersäure (XXIX) zur Aminogruppe, spalteten aus der entstandenen Aminoverbindung thermisch Wasser ab, wodurch XXX gebildet wurde, ersetzten die Phenoxygruppe in nicht näher beschriebener Weise durch Brom und führten dann den Ringschluß des Zwischenproduktes XXXI zur Base XXIII durch, welche mit der bei 96·5—97·5° schmelzenden Verbindung aus Chlordesoxy-vasicin identisch war. HANFORD und ADAMS haben auch die Verbindung XXV synthetisch dargestellt, um ähnlich wie SPÄTH, KUFFNER und PLATZER über XXVI zu XXIII zu gelangen, doch konnten sie diese Absicht nicht verwirklichen.



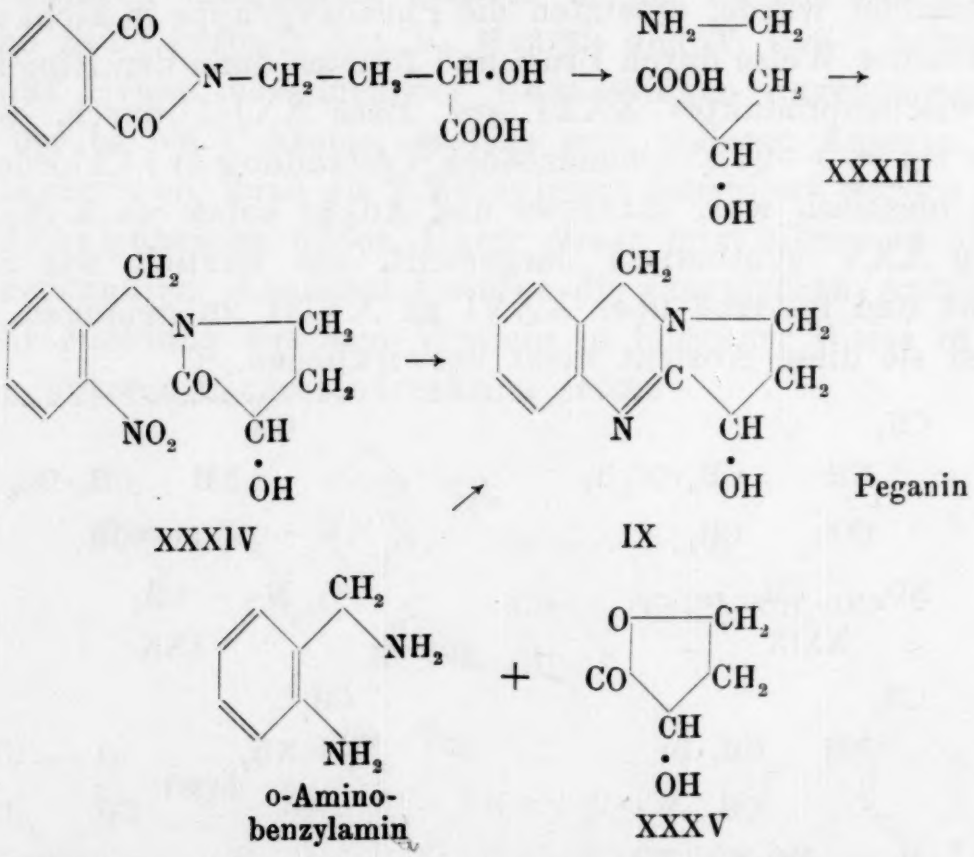
Eine dritte Synthese des Pegens-(9) (XXIII) haben E. SPÄTH und N. PLATZER[20] ausgeführt, indem sie o-Aminobenzylamin mit Butyro-lacton erhitzten (XXXII), wobei direkt und sogar in recht befriedigender Ausbeute Pegen-(9) entstand.

Kurz nach ihrer ersten Synthese des Pegens-(9) haben E. SPÄTH,

[19] J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 921.

[20] Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 255.

F. Kuffner und N. Platzer[21] auch die letzte Frage der Konstitution des Peganins, nämlich die Lage der Hydroxylgruppe, durch eine Synthese des Alkaloids gelöst. 4-Phthalimido-2-oxybuttersäure wurde verseift und die so erhaltene 4-Amino-2-oxybuttersäure (XXXIII) mit o-Nitrobenzylchlorid zum 1-(o-Nitrobenzyl)-3-oxy-pyrrolidon (XXXIV) kondensiert. Diese Verbindung ging bei der Reduktion der Nitrogruppe unter Ringschluß in das 3-Oxy-pegen-(9) (IX) über, das bei 211—212° schmolz und in jeder Beziehung mit dem natürlichen Peganin (Vasicin) identisch war. Damit war die Struktur dieses Alkaloids eindeutig und zum erstenmal festgestellt. Sie wurde später von Späth und Platzer[20] durch eine zweite einfache Synthese weiter gesichert: o-Aminobenzylamin setzte sich nämlich mit α-Oxy-butyrolacton (XXXV) unter direkter Bildung von Peganin [3-Oxy-pegen-(9)] um.



Das Peganin aus den technischen Endmutterlaugen von der Darstellung des Harmins und des Harmalins aus Peganum harmala ist nach Späth und Nikawitz[4] optisch inaktiv, das Vasicin aus Adhatoda vasica wurde von Ghose, Krishna, Narang und Rây[8] gleichfalls als inaktiv beschrieben. Es war nun interessant, die Spaltung des inaktiven, d. i. razemischen Peganins zu versuchen, um festzustellen, ob hier optisch aktive Basen vorliegen, die besonders leicht razemisiert werden können. Diese Spaltung

[21] Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 699.

führten E. Späth, F. Kuffner und N. Platzer[22] durch, indem sie in methylalkoholischer Lösung das *d*-Bitartrat des Alkaloids darstellten. Das auskristallisierende Salz lieferte nach mehrfachem Umlösen und Gewinnung der freien Base die *l*-Form des Peganins, die in Chloroform eine konzentrationsabhängige hohe Drehung aufwies. Bei $c=2{\cdot}44$ wurde $[\alpha]_D^{14}=-254^0$ gefunden[23]. Die Drehungsrichtung kehrt sich in salzsaurer Lösung um. Aus der Mutterlauge des *l*-Peganins konnte durch *l*-Weinsäure das *d*-Peganin rein erhalten werden. Die optisch aktiven Formen des Peganins sind bei Zimmertemperatur recht stabil, durch Hochvakuumsublimation oder durch 40-stündiges Erhitzen mit 5%iger Salzsäure auf 100° wird aber die Drehung merklich vermindert. Späth, Kuffner und Platzer vermuteten, daß das Peganin in Peganum harmala und in Adhatoda vasica ursprünglich optisch aktiv enthalten ist und erst durch den Darstellungsprozeß razemisiert wird. Für besonders aussichtsreich hielten sie die Isolierung des optisch aktiven Peganins aus Adhatoda vasica (L.) Nees, in welcher Pflanze ja das Peganin das Hauptalkaloid vorstellt. Bald darauf haben E. Späth und F. Kesztler[23] diese Droge beschafft und tatsächlich bei schonender Extraktion reines *l*-Peganin isolieren können. Damit findet die fast vergessene Angabe von Hooper[1], daß das Vasicin ein schwach rechtsdrehendes Sulfat liefert, ihre Rechtfertigung. Es ist indes wahrscheinlich, daß er ein weitgehend razemisiertes Produkt in den Händen hatte. Späth und Kesztler fanden einen Peganingehalt von 2·18% in den untersuchten Blättern, während Sen und Ghose[2] 0·2—0·4% angegeben haben. Schließlich beobachteten Späth und Kesztler, daß die Drehung des optisch aktiven Peganins bei der Verwendung von alkoholfreiem Chloroform beträchtlich höher liegt als in gewöhnlichem, mit Alkohol stabilisierten Chloroform für Narkosezwecke.

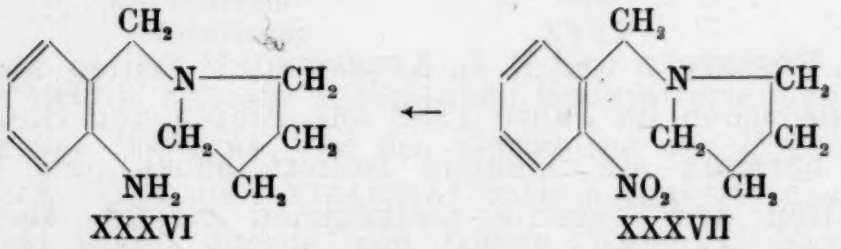
A. D. Rosenfeld und D. G. Kolesnikov[24] teilten kurz darauf mit, daß sie schon im Jahre 1932 aus Blüten und Stengeln von Peganum harmala ein Alkaloid isoliert haben, das in seinen Eigenschaften dem Peganin vollkommen gleicht, aber optisch aktiv ist. Die Linksdrehung stimmt mit der Angabe von Späth, Kuffner und Platzer überein. Eine vorläufige Mitteilung der

---

[22] Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1384.
[23] Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 384.
[24] Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2022.

ukrainischen Autoren[25] über dieses Ergebnis ist, da sie an einer schwer zugänglichen Stelle erschien, weder vom Chemischen Zentralblatt, noch von den British Chemical Abstracts, noch von anderen größeren Referatenorganen besprochen worden, so daß sie allen übrigen Bearbeitern des Peganins (Vasicins) unbekannt blieb. In ihrer letzten Arbeit[24] bemerken die Charkower Autoren weiter, daß E. SPÄTH die Isolierung von optisch aktivem Peganin aus Peganum harmala nicht gelungen war, was indes eine vollkommen aus der Luft gegriffene Auffassung dieser Chemiker vorstellt. E. SPÄTH[26] hat niemals Pflanzenmaterial von Peganum harmala zur Verfügung gehabt und es daher auch nie extrahiert. Er arbeitete vielmehr mit dem *d*, *l*-Peganin der Firma E. MERCK und mit Vasicin.

Nach der Feststellung der Konstitution des Peganins und der Durchführung der Synthese ergaben sich einige Fragen hinsichtlich einer Reihe von Derivaten dieser Base, welche im Laufe der Untersuchungen verschiedener Autoren eine Rolle gespielt hatten. Durch energische Reduktion von Peganin oder Pegan mit Zinn und Salzsäure erhielten SPÄTH und NIKAWITZ[4] eine Base $C_{11}H_{16}N_2$, die also noch um zwei Wasserstoffatome mehr enthielt als das gesättigte Pegan. SPÄTH, KUFFNER und PLATZER[9] stellten zur Bestimmung der Konstitution dieser Base $C_{11}H_{16}N_2$, welche nur durch reduktive Ringsprengung aus Pegan entstanden sein konnte, eine der möglichen Verbindungen, das N-o-Aminobenzylpyrrolidin (XXXVI) durch Kondensation von o-Nitrobenzylchlorid mit Pyrrolidin und Reduktion des entstandenen N-o-Nitrobenzylpyrrolidins (XXXVII) dar. Sie fanden den Schmp. der synthetischen Base XXXVI zu 30—31° und auch die Abbau-Base $C_{11}H_{16}N_2$ zeigte nach der Hochvakuumdestillation den gleichen Schmp. Durch die Mischprobe wurde die Identität der beiden Basen sichergestellt.



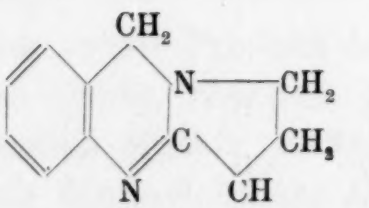
XXXVI XXXVII

Eine wichtige Rolle hatten auch die Acetylierungsprodukte des Peganins gespielt. Unter milden Bedingungen erhielten SPÄTH

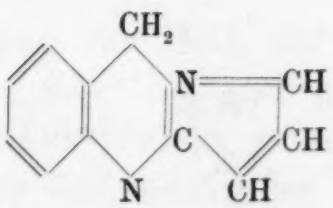
[25] Thesen d. Ber. zum VI. Mendelejeff-Kongreß. III. Tl, Ausgabe V, 316 (Verlag Koks u. Chemie, Charkow 1932).

[26] E. SPÄTH u. E. ZAJIC, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936) 2448.

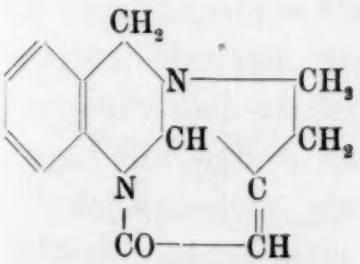
und NIKAWITZ[4] das O-Acetylpeganin $C_{13}H_{14}O_2N_2$, das sehr leicht verseifbar ist und zweifellos der Formel XXXVIII entspricht. SPÄTH, KUFFNER und PLATZER[9] fanden, daß diese Verbindung, die anfangs ölig erhalten wurde, gut kristallisiert und bei 122—123° schmilzt. GHOSE, KRISHNA, NARANG und RÂY[8] konnten bei energischer Acetylierung eine bei 164° schmelzende Verbindung $C_{13}H_{12}ON_2$ darstellen, für die sie zuerst die Struktur XVII annahmen. Später diskutierten diese Autoren[27] andere Formeln, welche ein fünfwertiges N-Atom enthielten, z. B. XXXIX, und gaben schließlich der Konstitution XL den Vorzug. Sie faßten das Acetylierungsprodukt als Derivat ihres Isovasicins auf, das sie nunmehr als XLI oder XLII formulierten. SPÄTH, KUFFNER und PLATZER[9] konnten unter den von den indischen Autoren angewandten Bedingungen gleichfalls die bei 164° schmelzende Verbindung gewinnen und ihre Zusammensetzung bestätigen. Während aber die indischen Autoren bei der Verseifung des Acetylierungsproduktes (Schmp. 164°) keine Essigsäure nachweisen konnten, wurde dieses Spaltstück von SPÄTH, KUFFNER und PLATZER[9] in Form von Acetanilid einwandfrei identifiziert. Als zweites Spaltprodukt erhielten die Wiener Autoren eine bei 210—211° schmelzende Verbindung $C_{11}H_{10}N_2$, die sich glatt zu dem bei 164° schmelzenden Produkt rückacetylieren ließ. Deshalb haben SPÄTH, KUFFNER und PLATZER[9] die Base $C_{11}H_{10}N_2$ als XLIV formuliert und Pegadien benannt. Ihrem Acetylierungsprodukt kommt damit die Konstitution XLIII zu, die Strukturen der indischen Chemiker XXXIX und XL sind zu verwerfen.



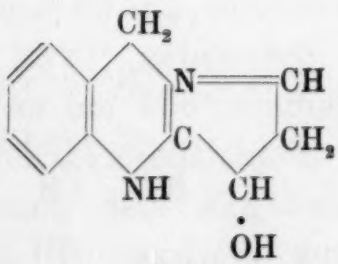
XXXVIII



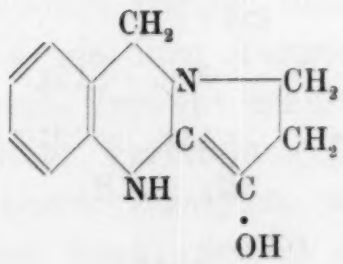
XXXIX



XL

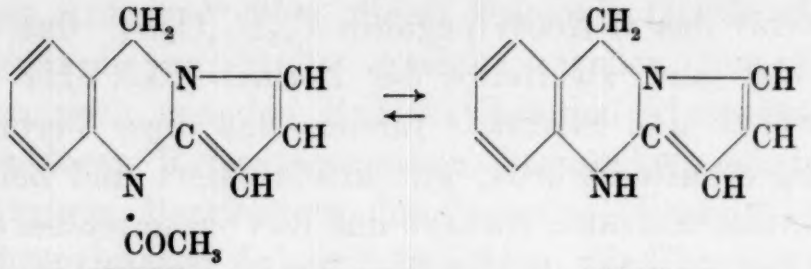


XLI



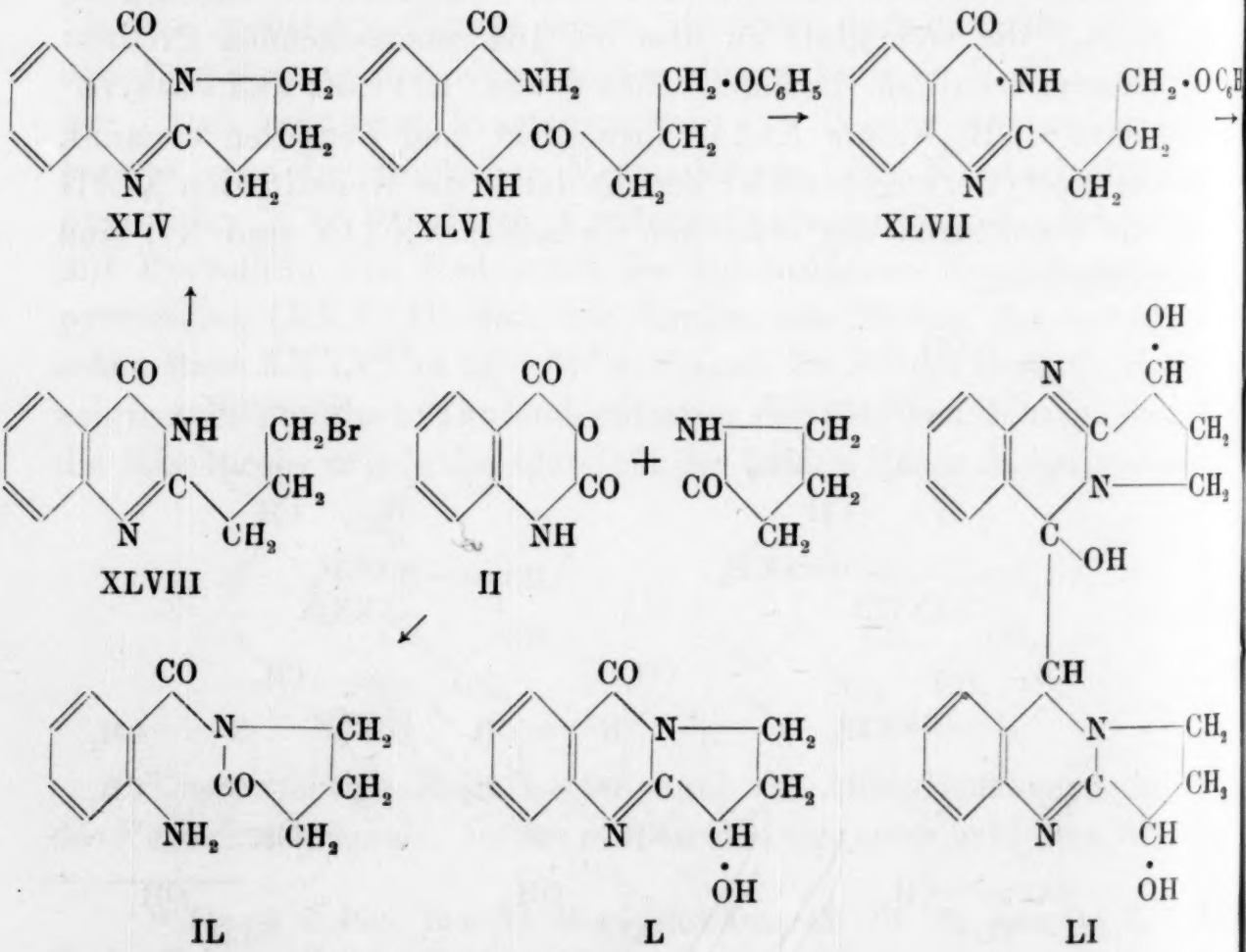
XLII

[27] Current Sci. 4 (1935) 158; Chem. Zbl. **1935**, II, 3919.



XLIII XLIV

Bei der Oxydation von Peganin mit Wasserstoffperoxyd erhielten GHOSE, KRISHNA, NARANG und RÂY[8] zwei Verbindungen: Die erste schmolz bei 168° und besaß die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}ON_2 + \frac{1}{2}H_2O$, das zweite Oxydationsprodukt, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, schmolz bei 214°. Bei der Weiteroxydation ließ sich die tieferschmelzende Verbindung in die höher schmelzende umwandeln. R. C. MORRIS, W. E. HANFORD und R. ADAMS[28] haben bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Peganin ebenfalls die Verbindung vom Schmp. 214° dargestellt und darin die Anwesenheit der Hydroxylgruppe des Peganins nachgewiesen. Durch Reduktion ihres Chlorderivates ging die Verbindung in Pegen-(9) (XXIII) über, das mit H_2O_2 leicht in ein Oxydationsprodukt vom Schmp. 110—111° verwandelt wurde. Für dieses bewiesen MORRIS, HANFORD und



XLV XLVI XLVII XLVIII II IL L LI

[23] J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 951.

ADAMS die Formel XLV durch eine Synthese, welche von dem Säureamid XLVI ausging und über die Verbindungen XLVII und XLVIII zu XLV führte. Die Verbindung XLV [Pegen-(9)-on-(8)] wurde später auch von E. SPÄTH und N. PLATZER[29] dargestellt, welche Isatosäureanhydrid (II) mit Pyrrolidon umsetzten, aus der erhaltenen Verbindung IL Wasser abspalteten und dadurch XLV erhielten. Bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf XLV entstand nach den Ergebnissen von MORRIS, HANFORD und ADAMS[28] die bei 214° schmelzende Verbindung $C_{11}H_{10}O_2N_2$, die also ein Oxyderivat von XLV sein muß. Die Oxygruppe steht in der gleichen Stellung wie im Peganin, da dieses Oxy-derivat auch aus Peganin dargestellt werden kann. MORRIS, HANFORD und ADAMS meinten nun, daß die Stelle 3 diejenige ist, welche gemäß allen analogen Reaktionen, den Angriffspunkt des Bleitetraacetates vorstellen würde, so daß sie der Verbindung $C_{11}H_{10}O_2N_2$ die Struktur L zuweisen. Aus der Formel L schließen sie dann für das Peganin auf die Konstitution IX. Welcher Art die analogen Reaktionen sind, welche MORRIS, HANFORD und ADAMS zitieren, geht aus ihrer Arbeit nicht hervor und SPÄTH, KUFFNER und PLATZER[22] bemerkten hierzu, daß man eine Aussage über den Eintritt eines Substituenten (in diesem Falle OH) in ein bisher fast unbekanntes Ringsystem (XLV) nur mit größter Vorsicht machen könne. SPÄTH, KUFFNER und PLATZER haben den bündigen Beweis für die Peganinformel IX erbracht[21]; sie können in der Schlußfolge von MORRIS, HANFORD und ADAMS zwar eine sehr plausible Auffassung, aber keinen Beweis erblicken. Über die Chronologie dieser Arbeiten siehe SPÄTH, KUFFNER und PLATZER[22].

Das zweite Produkt der Einwirkung von H_2O_2 auf Peganin, das nach GHOSE, KRISHNA, NARANG und RÂY[8] bei 168° schmelzen soll, konnten MORRIS, HANFORD und ADAMS[28] nicht erhalten. Da aber eine äquimolekulare Mischung der Verbindung der Formel L mit Peganin die gleiche Zusammensetzung besitzen würde und auch bei 168° schmilzt, betrachten sie es als wahrscheinlich, daß den indischen Chemikern ein solches Gemisch vorlag. GHOSE, KRISHNA, NARANG und RÂY[27] geben an, daß sie ihre Versuche überprüft und wieder das bei 168° schmelzende Produkt erhalten haben. Sie halten an der Einheitlichkeit dieser Verbindung fest und formulieren sie nach dem Ergebnis neuer Analysen und weil sie quantitativ zu L oxydiert werden kann, gemäß der

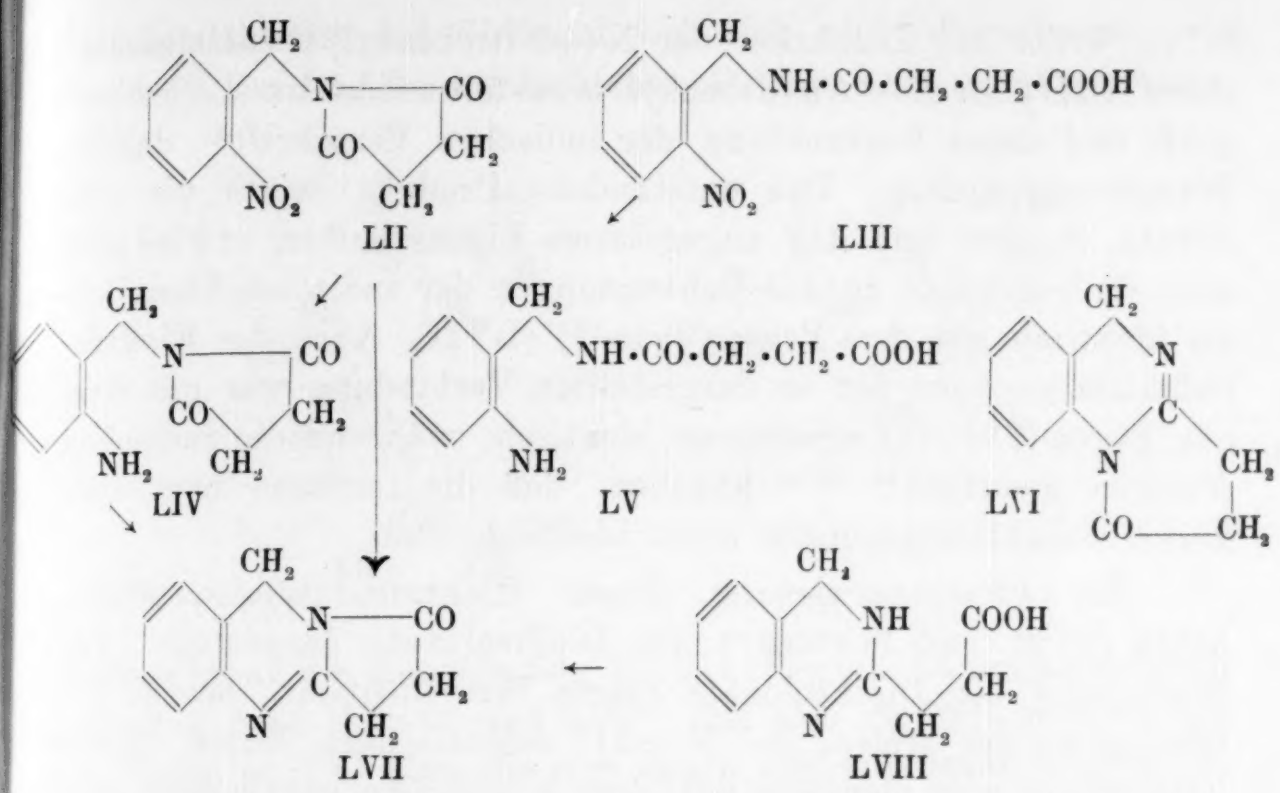
[29] Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2221.

Formel LI[27]. Wir glauben, daß diese Angabe weiter überprüft werden muß.

Auch die indischen Autoren waren, wenn auch ohne Erfolg, bemüht, in die Konstitution des Peganins einzudringen. Zu diesem Zwecke haben J. N. RÂY, K. S. NARANG und H. R. JUNEJA[30] eine Verbindung dargestellt, der sie die Struktur LVI zuschrieben. Hierzu[31] wurde N-(o-Nitrobenzyl)-bernsteinamidsäure (LIII) der Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung unterworfen und aus der entstandenen N-(o-Aminobenzyl)-bernsteinamidsäure (LV) 2 H_2O abgespalten. So erhielten sie die Verbindung LVI, aus der durch elektrolytische Reduktion eine sauerstoff-freie Base gebildet wurde. Auch Peganin haben diese Autoren elektrolytisch reduziert[31, 32], doch war die erhaltene Base mit dem sauerstoff-freien Reduktionsprodukt der Verbindung LVI nicht identisch. Dagegen ließ sich die Verbindung LVII, die aus N-(o-Nitrobenzyl)-succinimid (LII) durch Reduktion mit $SnCl_2$ erhalten wurde und die man als Pegen-(9)-on-(1) bezeichnen kann, elektrolytisch zu derselben Base reduzieren, die auch aus Peganin erhalten worden war[30, 31, 32]. Zur Identifizierung bzw. Unterscheidung der Elektroreduktionsprodukte bedienten sich JUNEJA, NARANG und RÂY der Pikrolonate, deren Analyse die indischen Autoren zu der Zusammensetzung $C_{31}H_{30}O_{10}N_{10}$ führte, d. i. $C_{11}H_{14}N_2 \cdot 2\ C_{10}H_8O_5N_4$. RÂY, NARANG und JUNEJA[30] zogen daraus den Schluß, daß im Peganin das Ringsystem, von welchem sich die Verbindung LVI ableitet, nicht vorliegt. Es wäre hierzu zu bemerken, daß dieses Ringsystem von keiner Seite diskutiert wurde, und daß es überdies durch die Entstehung der 4-Oxo-3, 4-dihydrochinazolyl-(3)-essigsäure (I) bei der $KMnO_4$-Oxydation des Peganins[4] ausgeschlossen war. Die Behauptung der indischen Autoren[30], daß HANFORD, LIANG und ADAMS[13] diese Struktur erörtert haben, beruht offenbar auf einem Irrtum, da in der genannten amerikanischen Arbeit nur von zwei zyklischen Formeln, VI und VII, die Rede ist.

Wegen der Feststellung, daß das Peganin und das Pegen-(9)-on-(1) (LVII) identische Elektroreduktionsprodukte gaben, deren richtige Konstitution sie nicht einmal angeben konnten, schlossen JUNEJA, NARANG und RÂY[31, 32], daß das Peganin die Formel IX besitzt, so wie sie SPÄTH, KUFFNER und PLATZER bereits vorher be-

[30] Current Sci. **3** (1935) 352; Chem. Zbl. **1935**, II, 3390.
[31] H. R. JUNEJA, K. S. NARANG, J. N. RÂY, J. chem. Soc. London **1935**, 1277.
[32] Current Sci. **3** (1935) 552; Chem. Zbl. **1936**, I, 4012.



wiesen hatten. Die Ergebnisse der indischen Autoren berechtigten aber keinesfalls zu Schlüssen über die endgiltige Konstitution des Peganins.

Die Elektroreduktion des Pegen-(9)-ons-(8) (XLV), welches eine der Verbindung LVII sehr ähnliche Struktur aufweist, hatten SPÄTH und PLATZER[29] ausgeführt und dabei das N-(o-Aminobenzyl)-pyrrolidin (XXXVI) erhalten, das die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}N_2$ hat. Es erschien auffällig, daß sich die beiden Lactame XLV und LVII so verschieden verhalten sollten. Bei der Nachprüfung der Angaben von JUNEJA, NARANG und RÂY fanden E. SPÄTH und N. PLATZER[33], daß N-(o-Nitrobenzyl)-succinimid (LII) durch $SnCl_2$ zu Pegen-(9)-on-(1) (LVII) reduziert wird und daß daneben auch etwas β-[3,4-Dihydrochinazolyl-(2)]-propionsäure (LVIII) entsteht. Beide Verbindungen sind übrigens schon lange bekannt[34], was die indischen Chemiker nicht angeben. Verwendet man aber nach SPÄTH und PLATZER[33] zur Reduktion der Verbindung LII Zn in schwefelsaurer Lösung, so kann ein Zwischenprodukt, das N-(o-Aminobenzyl)-succinimid (LIV) in guter Ausbeute gefaßt werden. Da sowohl diese Base als auch die Säure LVIII sehr glatt in Pegen-(9)-on-(1) übergeht, kann an seiner Konstitution LVII nicht gezweifelt werden. Diese Formel haben auch GABRIEL[34], sowie JUNEJA, NARANG und RÂY angenommen. SPÄTH und PLATZER[33]

[33] Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 387.

[34] C. BECK, J. prakt. Chem. [2] **47** (1893) 397; S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 713.

haben ferner die Reduktion der N-(o-Nitrobenzyl)-bernsteinamidsäure (LIII) zur N-(o-Aminobenzyl)-bernsteinamidsäure (LV) überprüft und unter Beobachtung der indischen Vorschrift[31] daraus Wasser abgespalten. Das entstandene Produkt zeigte die von JUNEJA, NARANG und RÂY angegebenen Eigenschaften, erwies sich aber im Gegensatz zu den Behauptungen der indischen Chemiker als identisch mit dem Pegen-(9)-on-(1) (LVII). Auch das Elektroreduktionsprodukt der so dargestellten Verbindung war mit dem aus Pegen-(9)-on-(1) erhaltenen identisch, während die indischen Autoren mehrfach[30, 31, 35] angaben, daß die Lactame bzw. ihre Elektroreduktionsprodukte nicht identisch sind.

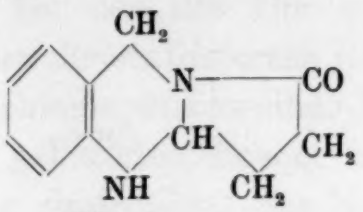
Zur Charakterisierung dieser Elektroreduktionsprodukte haben SPÄTH und PLATZER[33] die Dipikrolonate dargestellt. Die Mischprobe der Dipikrolonate zeigte ihre Identität, ebenso die Mischprobe der freien, bei 30—31° schmelzenden Basen. Diese Verbindung war identisch mit dem N-(o-Aminobenzyl)-pyrrolidin (XXXVI). Diese Base entsteht demnach bei der Elektroreduktion der folgenden Verbindungen: Pegen-(9)-on-(8) (XLV), Pegen-(9)-on-(1) (LVII), das nach mehreren Methoden erhalten wurde, Peganin (IX) und Pegan (XXVII)[33].

Auf diese Befunde haben NARANG und RÂY in ausführlicher Weise erwidert[36]. Sie haben die Elektroreduktion von Peganin und Pegen-(9)-on-(1) (LVII) mit verschiedener Zeitdauer der Elektrolyse ausgeführt und gefunden, daß zunächst aus Pegen-(9)-on-(1) das Peganon-(1) (LIX) gebildet wird, analog aus Peganin das Peganol-(3) (LX); das Pikrolonat der letztgenannten Base soll bei 165—168° schmelzen. Bei fortgesetzter Elektroreduktion soll LX Wasser abspalten und in Pegen-(2) (LXI) übergehen, dessen Pikrolonat bei 224—228° schmilzt. Das freie Pegen-(2) (LXI) soll bei 91° schmelzen. Ein Konstitutionsbeweis für diese Base wurde nicht geführt, auch nicht die secundäre Natur des Stickstoffatoms festgestellt. Die angeführten Schmp. liegen den Zahlen für Pegen-(9) recht nahe. Als Endprodukt erhielten sie bei längerer Reduktion eine diazotierbare Base, die sie nicht rein darstellen, von der sie aber annehmen, daß das von SPÄTH und PLATZER beschriebene N-(o-Aminobenzyl)-pyrrolidin (XXXVI) vorliegt. Überdies haben NARANG und RÂY aus ihren früher beschriebenen Pikrolonaten die Base freigemacht. Sie schmolz ohne

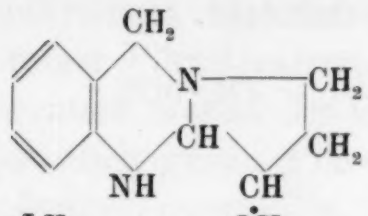
---

[35] Current Sci. **4** (1935) 304; Chem. Zbl. **1936**, I, 4012.
[36] J. chem. Soc. London **1936**, 686.

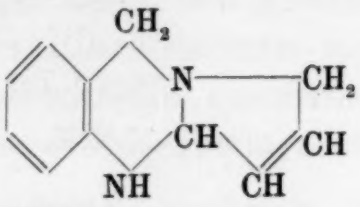
Umkristallisation bei 65° und ließ sich nicht diazotieren, war also nach der Ansicht der indischen Autoren kein primäres Amin,



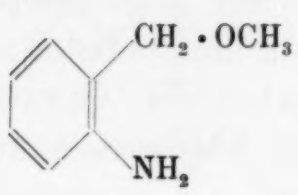
LIX



LX



LXI



LXII

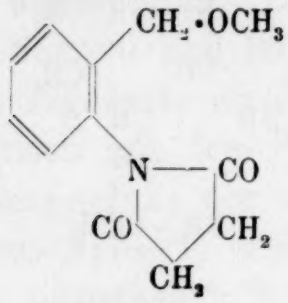
sondern besaß die Konstitution XXVII (Pegan). Zusammenfassend bemerken dann NARANG und RÂY[36], daß also die Elektroreduktion des Peganins (IX) über die von ihnen aufgefundenen Stufen LX und LXI zu der von SPÄTH und PLATZER nachgewiesenen Base XXXVI führt, so daß Pegan (XXVII) als Zwischenprodukt durchlaufen werden muß. Diese Base liege ihren Dipikrolonaten zugrunde. Ferner hielten sie daran fest, daß die von ihnen als LVI und LVII angesprochenen Lactame nicht identisch sind, da sie bei der Nachprüfung in der Mischprobe starke Depression zeigten.

Weil diese Angaben in Widerspruch zu den Befunden der Wiener Autoren standen, haben E. SPÄTH, F. KUFFNER und J. LINTNER[37] den ganzen Fragenkomplex einer sorgfältigen Überprüfung unterzogen, indem sie zunächst die indischen Vorschriften zur Darstellung der Verbindung LVI neuerlich nacharbeiteten. Dabei erhielten sie aber ebenso wie SPÄTH und PLATZER[33] wieder Pegen-(9)-on-(1) (LVII), wodurch die Angaben von NARANG und RÂY wohl endgiltig widerlegt erscheinen. SPÄTH, KUFFNER und LINTNER konnten weiter zeigen, daß die Tendenz zur Bildung des Pegen-(9)-ons-(1) so groß ist, daß es sogar bei der folgenden Reaktion entsteht, bei der man zunächst mit dem Auftreten des Isomeren LVI hätte rechnen können:

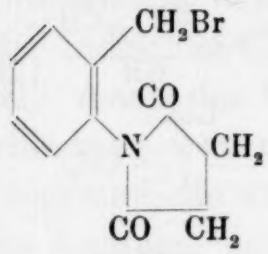
o-Aminobenzyl-methyläther (LXII) wurde mit Bernsteinsäure-anhydrid zum o-Succinimido-benzyl-methyläther (LXIII) kondensiert und dann der Methoxylrest gegen Brom ersetzt. Das entstandene Bromid LXIV wurde nun mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Bei der nachfolgenden Hochvacuumdestillation erhielten SPÄTH, KUFFNER und LINT-

[37] Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2052.

NER wieder Pegen-(9)-on-(1) (LVII), dessen Konstitution von keiner Seite angezweifelt wird, da seine Reduktion zum Pegan (XXVII) feststeht.



LXIII



LXIV

Betreffs des Kernpunktes der strittigen Fragen, die von den Wiener und den indischen Autoren behandelt wurden, hat sich eine Klärung insoweit ergeben, daß NARANG und RÂY[38] in einer kurzen Notiz ihre früheren Behauptungen z. T. zurücknehmen. Sie erklären nämlich, daß sie bei der Wiederholung ihrer synthetischen Versuche, welche zu den Lactamen LVI und LVII geführt haben sollen, nicht mehr zu verschiedenen, sondern ebenso wie SPÄTH, KUFFNER, PLATZER und LINTNER zu ein und derselben Verbindung, nämlich zum Pegen-(9)-on-(1) (LVII), gelangten.

Aber auch die übrigen von uns bestrittenen Befunde der indischen Chemiker haben sich als unrichtig erwiesen. Bezüglich der Ergebnisse von NARANG und RÂY über die Elektroreduktion des Pegen-(9)-ons-(1) und des Peganins schien es SPÄTH, KUFFNER und LINTNER[37] auffällig, daß das erhaltene Produkt, welches von den indischen Autoren als Pegan aufgefaßt wurde, ein Dipikrolonat geliefert hat, welches als solches analysiert wurde. Alle näher bekannten Salze des Peganins, des Pegens-(9) und des Pegans enthalten nämlich nur ein Säureäquivalent pro Molekel der Base. Dagegen ist das von SPÄTH und PLATZER[33] bei der Elektroreduktion erhaltene N-(o-Aminobenzyl)-pyrrolidin (XXXVI) eine zweisäurige Base. SPÄTH, KUFFNER und LINTNER[37] haben zur Klärung dieser Frage Peganin, Pegan-3-ol, Pegen-(9) und Pegan in Äthylalkohol mit 2 Mol. Pikrolonsäure umgesetzt und die erhaltenen Salze, sowie den in der Mutterlauge verbliebenen Anteil gewogen. In allen genannten Fällen bewies das Gewicht des Salzes und der in der Mutterlauge gelösten reinen Pikrolonsäure, daß nur 1 Mol. Pikrolonsäure zur Salzbildung diente, während die zweite Molekel der Säure als Überschuß in Lösung blieb. Daß

[38] J. chem. Soc. London **1936**, 1570.

diese Salze tatsächlich Mono-pikrolonate vorstellen, ging auch aus der Zerlegung der erhaltenen Salze des Peganins und des Pegans hervor, bei der die für ein Mono-pikrolonat berechnete Menge von freier kristallisierter Base und reiner Pikrolonsäure präparativ in schmelzpunktsreiner Form gewonnen wurde. Im Gegensatz zu den genannten Basen, welche also auch gegen Pikrolonsäure einsäurig sind, bildet das N-(o-Aminobenzyl)-pyrrolidin ein Dipikrolonat, da unter den gleichen Bedingungen in der Mutterlauge keine freie Pikrolonsäure mehr zurückbleibt und die Ausbeute an Salz, sowie die quantitative Zerlegung des Salzes in Base und Säure die Zusammensetzung des Salzes als Dipikrolonat erwies.

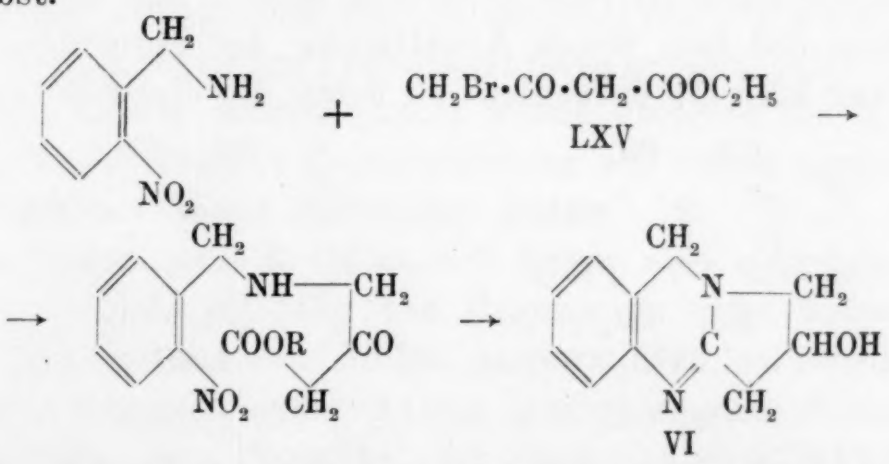
JUNEJA, NARANG und RÂY[31] haben durch die Analyse aller Elektroreduktionsprodukte das Vorliegen von Dipikrolonaten nachgewiesen. Daher kann in keinem Falle Pegan vorgelegen sein, wie diese Autoren vermeinten, sondern nur das von SPÄTH und PLATZER[33] bei derselben Reaktion nachgewiesene N-(o-Aminobenzyl)-pyrrolidin. Da JUNEJA, NARANG und RÂY über die Konstitution ihres Reduktionsproduktes zunächst nichts Sicheres wußten und später sogar irrige Auffassungen darüber entwickelten, waren sie natürlich nicht berechtigt, über das Ringsystem des Peganins etwas auszusagen, geschweige die Stellung der Hydroxylgruppe dieses Alkaloids anzugeben. Trotzdem aber erklären sie[32], daß diese ihre Ergebnisse zu der Formel IX des Peganins führen.

NARANG und RÂY[35] sahen sich schließlich veranlaßt, eine Zusammenfassung der Untersuchungen über das Peganin (Vasicin) zu geben. Diese Autoren verwahren sich mehrfach dagegen, daß wir mit dem Peganin ein Problem bearbeitet haben, mit dem sie sich längst beschäftigt hatten. Hierzu muß zunächst bemerkt werden, daß wir dieses Gebiet mit einer Bearbeitung des Peganins betraten, das von der Firma MERCK zuerst dargestellt und uns zur Aufklärung übergeben worden war. Erst später stellte sich durch unsere Untersuchungen heraus, daß das Peganin mit dem Vasicin identisch ist. Es war daher klar, daß dieser Befund uns nicht veranlassen konnte, unsere Arbeiten über das Peganin einzustellen. Übrigens muß konstatiert werden, daß bei der gegenwärtigen energischen Bearbeitung der Naturstoffe nur selten ein Forscher auf den anderen Rücksicht nimmt, wenn es sich um die Auswahl seiner Probleme handelt; sehr oft wurden auch wir davon betroffen, ohne daß wir dagegen Stellung genommen hätten. Bei den Herren NARANG und RÂY und einigen

anderen indischen Bearbeitern des Peganins (Vasicins) liegen aber noch andere Gründe vor, die selbst bei einer strengen Auffassung eines solchen Prioritätsstandpunktes das Recht der Bearbeitung dieses Alkaloids durch andere Autoren durchaus gerechtfertigt hätten. Die Arbeiten der indischen Peganin-Chemiker bringen nicht allein unrichtige Vorstellungen über die Konstitution des Peganins (Vasicins), was immerhin entschuldbar ist, weil solche Annahmen die natürliche Vorstufe auf dem Weg zur richtigen Formel bilden, sondern sie enthalten, was nicht entschuldigt werden kann, so viele experimentelle Fehler, daß eine kritische Nacharbeitung ihrer Ergebnisse durch andere Chemiker notwendig erschien, ja sogar gefordert werden mußte. Im Folgenden führen wir nur die wichtigsten Beispiele an: Der Schmp. des Vasicins wurde stets beträchtlich zu tief angegeben[2, 7, 8]. Die Ausbeute des Vasicins bei der Isolierung aus der Pflanze betrug bei den indischen Chemikern[2] nur 10—20% der tatsächlich vorhandenen Menge[23]. Sie erhielten aus der Droge stets das raz. Vasicin, während bei sachgemäßer Aufarbeitung, wie SPÄTH und KESZTLER zeigen konnten, das *l*-Vasicin erhalten wird. Die Herren GHOSE, KRISHNA, NARANG und RÂY[8] erhielten durch Behandeln von Vasicin mit Aceton und wenig Ätzkali eine isomere Base, das Isovasicin, für das sie mehrere Formeln diskutierten[8, 27]. SPÄTH und NIKAWITZ[4] konnten diesen Versuch nicht reproduzieren. In einer neueren Arbeit wieder geben NARANG und RÂY an, daß ihr Isovasicin unreines Vasicin vorstellt[12, 35]. Die indischen Autoren stellten ein Azetylderivat des Vasicins dar, in dem sie das Vorhandensein eines Azetylrestes nicht nachweisen konnten[8]. SPÄTH, KUFFNER und PLATZER[9] haben leicht aus derselben Verbindung Essigsäure abgespalten und identifiziert. Die Frage der Identität des auf verschiedenen Wegen dargestellten Pegen-(9)-ons-(1) und der Konstitution und Identität der Elektroreduktionsprodukte bzw. ihrer Dipikrolonate war eine Kette von groben Fehlern von NARANG und RÂY, die wir oben ausführlicher dargelegt haben und hier nicht näher behandeln wollen. Sie haben die von uns beanstandeten Fehler erst nach langen Diskussionen und nur z. T. zurückgenommen. NARANG und RÂY[8, 12] behaupteten, daß Peganin (Vasicin) in wässerigen Alkalien löslich ist und zogen daraus Schlüsse auf Funktion und Stellung des Sauerstoffatoms. Wie aber ADAMS nachweisen konnte, zeigt das Alkaloid in Wasser die gleiche Löslichkeit, so daß die voreiligen Folgerungen als zu Unrecht erkannt wurden. Ebenso bestehen experi-

mentelle Unstimmigkeiten hinsichtlich eines H_2O_2-Oxydationsproduktes des Peganins zwischen den amerikanischen und den indischen Chemikern. Ferner erklären NARANG und RÂY, sie wären nicht imstande, durch Reduktion des Peganins die Base $C_{11}H_{16}N_2$ zu erhalten [35]. Wir konnten diese Base aus Peganin und einigen seiner Derivate ohne Schwierigkeit darstellen. Wir sind stets bereit, in unserem Laboratorium vor einem Vertrauensmann von NARANG und RÂY Kontrollversuche über die von ihnen behaupteten und von uns abgelehnten experimentellen Ergebnisse durchführen zu lassen. Die von den indischen Autoren erbrachten Befunde, soweit sie sich bei der Nachprüfung als verläßlich erwiesen haben, sind ziemlich dürftig und reichen in keiner Weise aus, die Konstitution dieses Alkaloids aufzustellen.

Im Anhang zu einer ihrer Arbeiten behaupten JUNEJA, NARANG und RÂY [31], daß sie sich mit einer Synthese des Peganins durch Kondensation von ω-Bromacetessigester (LXV) mit o-Nitrobenzylamin und Ringschluß durch Reduktion der Ketogruppe beschäftigt hätten. Abgesehen davon, daß offenbar die experimentelle Durchführbarkeit dieses Planes nicht geprüft wurde, sieht man durch einen Blick auf die Formeln, daß dieser Weg nicht zum Peganin führen kann, da er im besten Fall Pegen-(9)-ol-(2) (VI) liefern müßte, also ein Isomeres des Peganins, nicht den Naturstoff selbst.



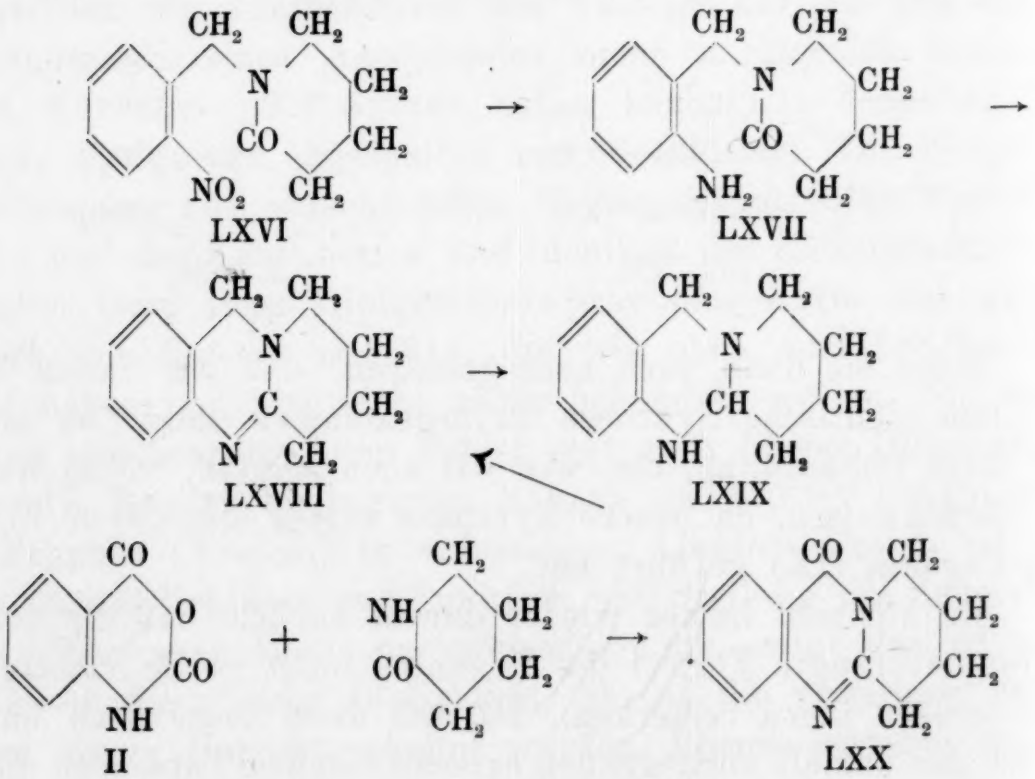
VI

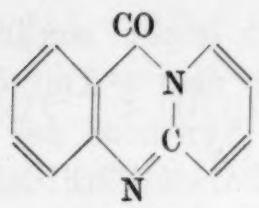
Wenn sie dann auch noch erklären, daß wir ihnen durch eine fast identische Synthese zuvorgekommen seien, so müssen wir diese Behauptung, die, wie wir eben zeigten, völlig unwahr ist, zurückweisen, da unsere Synthese zum Pegen-(9)-ol-(3), also zum Peganin (IX) geführt hat.

Sie kommen immer wieder darauf zurück, daß die von uns zuerst bevorzugte Formel des Peganins nicht völlig richtig war. Wir müssen hiezu bemerken, daß wir auch heute noch entsprechend den damals vorliegenden experimentellen Tatsachen dieselbe

Konstitution aufstellen würden. Daß wir hierbei noch andere Formeln diskutierten, ist eine Vorsicht, die jeder korrekte Chemiker an seine Schlüsse anlegen wird. Zur damaligen Zeit der Peganinbearbeitung wurden überhaupt die verschiedensten Vorschläge für die Konstitution des Peganins gemacht, so von ROBINSON, ADAMS und insbesondere viele von Seiten der indischen Autoren, die alle falsch waren. Es ist daher nicht zu verstehen, warum NARANG und RÂY so hartnäckig von unserem ersten Versuch zur Aufstellung einer Peganin-Konstitution sprechen und hierbei nicht direkt anschließend anführen, daß die richtige Konstitution des Peganins von SPÄTH, KUFFNER und PLATZER ermittelt und auch die Synthese von diesen Autoren ausgeführt wurde.

Im Anschluß an die Synthesen des Pegens-(9) und des Pegans haben SPÄTH und PLATZER [29] auch Ringhomologe dieser Verbindungen nach folgenden Methoden synthetisch dargestellt: o-Nitrobenzyl-chlorid wurde mit dem aus Piperidon erhältlichen 5-Amino-n-valeriansäure-methylester zum N-(o-Nitrobenzyl)-piperidon (LXVI) kondensiert, das mittels Zn und HCl zum N-(o-Aminobenzyl)-piperidon (LXVII) reduziert werden konnte. Aus dieser Verbindung entstand durch Wasserabspaltung das Ringhomologe LXVIII des Pegens-(9). Die gleiche Verbindung LXVIII entstand auch durch Reduktion des Lactams LXX, das sich bei der Einwirkung von Isatosäureanhydrid (II) auf Piperidon bildete. Ein Ringhomologes des Pegans ließ sich durch Absättigung der Doppelbindung der Verbindung LXVIII darstellen: es besaß die Konstitution LXIX.





LXXI

In jüngster Zeit haben O. A. SEIDE und G. W. TSCHELINZEW [39] dem Pyracridon (=α-Chinochinolon) [40] eine Konstitution zugeschrieben, welche der Formel LXXI entsprechen soll und in naher Beziehung zu dem Lactam LXX stehen würde.

Das Verhalten des Peganins gegen Jodmethyl hat F. v. KONEK-NORWALL [41] untersucht. Er erhielt dabei das Peganinmonojodmethylat, welches übrigens von GHOSE, KRISHNA, NARANG und RÂY als Jodmethylat ihres „Isovasicins" aufgefaßt wird. Aus dem Peganin-monojodhydrat ließ sich, wie v. KONEK-NORWALL fand, kein Jodmethylat gewinnen. Er schließt daraus, daß erwiesen ist, daß von den zwei N-Atomen nur das eine CH_3J zu binden vermag, wahrscheinlich jenes, das stärker basisch ist und in den Salzen das Anion bindet. Das zweite N-Atom ist nach der Auffassung von v. KONEK-NORWALL sterisch behindert, da es im Chinazolinring in m-Position zum ersten N-Atom steht.

Über die Frage der Entstehung des Peganins in der Pflanze haben SPÄTH und PLATZER [20] die Vermutung geäußert, daß die Umsetzung von o-Aminobenzylamin mit α-Oxybutyrolacton (XXXV), welche auch in vitro zur Peganinsynthese geführt hatte (Seite 126), eine Rolle spielen könne; dabei wurde übrigens die Möglichkeit offen gelassen, daß die Peganinbildung auf einem anderen, wenn auch ähnlichen Wege stattfinden könne.

CL. SCHÖPF und F. OECHLER [42] haben eine eingehende Untersuchung über die Bildung von Peganin in vitro unter den von ihnen auch in anderen Fällen angewandten zellmöglichen Bedingungen angestellt. Sie kamen hierbei zu dem Schlusse, daß als Baustein des Peganins der o-Aminobenzaldehyd in Betracht kommt, der nach SCHÖPF auch anderweitig eine Rolle spielen dürfte. Als zweiter Baustein wird der α-Oxy-γ-aminobutyraldehyd angesehen. Da diese Verbindung vorläufig unbe-

---

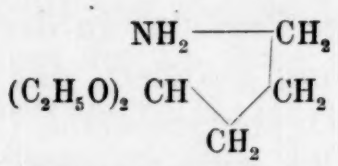
[39] Chem. Zbl. **1938**, I, 601.

[40] A. REISSERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 119; O. SEIDE, Liebigs Ann. Chem. **440** (1924) 311; C. RÄTH, Liebigs Ann. Chem. **486** (1931) 284; P. K. BOSE und D. Ch. SEN, J. chem. Soc. London **1931**, 2840.

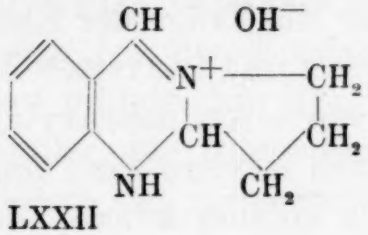
[41] Chem. Zbl. **1936**, II, 1353.

[42] Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 1.

kannt ist und auch nicht leicht zugänglich sein dürfte, haben SCHÖPF und OECHLER mit dem γ-Aminobutyraldehyd gearbeitet, wodurch sie eine weitere Synthese des Pegens-(9) (XXIII), also immerhin die künstliche Darstellung des hydroxylfreien Peganin-Grundkörpers, erreichen konnten. Der genannte Aldehyd wurde in Form seines Diäthylacetals bei p_H 5 in verdünnter gepufferter Lösung mit o-Aminobenzaldehyd vier Tage stehen gelassen und so eine Lösung erhalten, in der durch Fällung mit Pikrinsäure 75—78% d. Th. an 2,3-Trimethylen-1,2-dihydrochinazoliniumhydroxyd (LXXII) nachgewiesen werden konnten. Die Konstitution dieser Base ging daraus hervor, daß sie durch Chromsäure in das Pegen-(9)-on-(8) (XLV) umgewandelt werden konnte. Die Verbindung LXXII ließ sich nun unter dem Einfluß wasserstoffverschiebender Reagentien (Pd in Wasserstoff) in einer Ausbeute von 18% in Pegen-(9) (XXIII) umlagern, das durch die Mischprobe identifiziert wurde. Als Muttersubstanz des o-Aminobenzaldehyds kommt in erster Linie das Tryptophan in Betracht, welches seinerseits in naher genetischer Beziehung zu den Alkaloiden vom Typus des Harmins steht, die bekanntlich ebenso wie das Peganin in Peganum harmala L. auftreten.



γ-Aminobutyraldehyd-diäthylacetal



LXXII

Kupplungsfähige Thioindigofarbstoffe aus stellungsisomeren 2-Naphtholmonothioglykolsäuren

Von

E. Jusa und R. Steckler

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie des I. Chemischen Universitäts-Instituts in Wien

(Eingegangen am 27. 6. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 27. 10. 1938)

Die Darstellung thioindigoähnlicher Verbindungen, die sich vom 2-Naphthol ableiten, war am hiesigen Laboratorium bereits Gegenstand früherer Untersuchungen[1, 2], ohne bisher eine befriedigende Lösung gefunden zu haben. Ausgehend von einer Reihe stellungsisomerer 2-Naphtholmonothioglykolsäuren, von denen einige damals noch nicht bekannte inzwischen im Verlaufe anderer Arbeiten[3] gewonnen wurden, sollte die alte Aufgabe nunmehr auf breiterer Grundlage und mit neuen Hilfsmitteln wieder in Angriff genommen werden, zumal die Verfolgung des seinerzeit beschrittenen Weges es viel aussichtsreicher erscheinen ließ, zu brauchbaren Farbstoffen zu gelangen, wenn erst nach erfolgtem Ringschluß der Naphtholthioglykolsäuren und Oxydation zu Thioindigofarbstoffen diese in Azofarbstoffe übergeführt würden, als wenn aus den 2-Naphtholthioglykolsäuren direkt solche Azofarbstoffe gebildet werden. Im letzteren Falle führt nämlich, wie diesbezügliche Versuche[2] erkennen ließen, die Kupplung mit diazotierten Basen, die Sulfogruppen enthalten, zwar zu lebhaft gefärbten Körpern, die aber infolge ihrer meist ziemlich geringen Wasserlöslichkeit als saure Wollfarbstoffe nur beschränkte Anwendung finden können, während die Kupplung mit diazotierten Basen ohne wasserlöslichmachende Gruppen zwar auch lebhafte und vollkommen wasserechte, aber infolge des in ihnen enthaltenen Thioglykolsäurerestes alkaliunechte Farbstoffe liefert,

[1] E. Jusa und E. Riesz, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **140** (1931) 137 bzw. Mh. Chem. **58** (1931) 137.

[2] Dissertation P. Gábor, Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien, 1936.

[3] E. Jusa und G. Breuer, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **143** (1934) 161 bis 180 bzw. Mh. Chem. **64** (1934) 247—266, ferner E. Jusa und B. Hönigsfeld, siehe die vorangehende Arbeit.

denen daher keinerlei Bedeutung als Entwicklungs- oder Eisfarbstoffe zukommt.

Durch den erwähnten Ringschluß in den 2-Naphtholthioglykolsäuren kommt nun nicht nur der Thioglykolsäurerest und damit die durch ihn bedingte unerwünschte Alkaliunechtheit in Wegfall, sondern es werden vollkommen andersgeartete Verbindungen aufgebaut, die, falls ihnen eine genügende Farbkraft und hinreichende Echtheitseigenschaften zukamen, ohne weitere Veränderung als Thioindigofarbstoffe Verwendung finden oder aber durch nachträgliche Kupplung mit diazotierten Basen noch in neue Verbindungen von anderem Farbton und gegebenenfalls geeigneteren Echtheitseigenschaften übergeführt werden konnten.

Soweit aus dem Schrifttum hervorgeht, sind symmetrisch gebaute thioindigoide Farbstoffe in der Naphthalinreihe bisher eigentlich nur in geringer Anzahl dargestellt worden. Einer der Hauptgründe hiefür ist wohl, daß diesen Verbindungen, wie aus einigen eingehenderen Beschreibungen[4] entnommen werden kann, meist nur matte und wenig intensive Farbtöne zukommen, unter denen Braun, Oliv und Grau im Vordergrund stehen. Demzufolge war auch im vorliegenden Falle nicht zu erwarten, daß die Thioindigos als solche lebhaft gefärbte Produkten darstellen würden, doch schien es nicht ausgeschlossen, solche bei der erwähnten Kupplung der Thioindigos mit diazotierten Aminen zu erhalten und so die leuchtende Farbenpracht der Azofarbstoffe mit den günstigen Echtheitseigenschaften der Küpenfarbstoffe in den neuen Verbindungen vereinen zu können.

Eine färberische Verwendung solcher kupplungsfähiger Bis-(oxynaphthothiophenindigos) gestattet es also beispielsweise, diese Produkte entweder nach Art der Naphthole oder nach Art der Küpenfarbstoffe auf Baumwollgewebe aufzubringen und die so vorbehandelte Faser danach entweder in der Lösung einer diazotierten Base auszufärben oder sie mit verschiedenen diazotierten Basen nebeneinander bunt zu bedrucken.

Der Eintritt von Diazoresten bei der Kupplung ist dabei in o-Stellung zu jeder Hydroxylgruppe (Stellung 1 der ursprünglichen Naphtholmoleküle) zu erwarten. Derartige Verbindungen sind bisher noch nicht beschrieben worden. Außer der direkten Kupplung von 3-Oxythionaphthen und ähnlichen Verbindungen

[4] A. Corbellini und L. Albenga, Gazz. Chim. Ital. **61** (1931) 111—130; Chem. Zbl. **1931, I, 3557**; siehe ferner F. Mayer, Chemie der organischen Farbstoffe, 3. Aufl., I. Band, 232 (Verlag J. Springer, Berlin 1934) u. a.

mit diazotierten Basen[5], die im S-haltigen Ring erfolgt, werden zwar im D.R.P. 229.267 Farbstoffe[6] beschrieben, die den in der vorliegenden Arbeit behandelten ähnlich sind, jedoch durch Kondensation eines Oxythionaphthens oder einer entsprechenden thioindigoiden Verbindung mit fertig gebildeten Azofarbstoffen entstehen, also nicht durch direkte Kupplung des Oxythionaphthens oder Thioindigos mit diazotierten Basen. Schließlich beschreiben KALLE & Co.[7] in ihrem D.R.P. 239.673 Verbindungen, die gewissermaßen den umgekehrten Fall der in vorliegender Arbeit zu behandelnden Azofarbstoffe darstellen, indem sie von Thioindigos ausgehen, die Aminogruppen enthalten und die nach Diazotierung in Substanz oder auf der Faser mit Phenolen oder Naphtholen gekuppelt werden.

Die für die folgenden Untersuchungen als Ausgangsstoffe dienenden 2-Naphtholthioglykolsäuren konnten aus technischer 2-Oxynaphthalin-5-, -6-, -7- bzw. -8-monosulfosäure gewonnen werden, indem zunächst in diese der Carbäthoxylrest zum Schutze der Hydroxylgruppe eingeführt und dieser nach erfolgter Chlorierung der Sulfogruppen und Reduktion der Sulfochloride zu den entsprechenden Mercaptanen unter gleichzeitiger Kondensation der letzteren mit Monochloressigsäure wieder abgespalten wurde[3]. Für die Gewinnung der 2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure steht ferner noch der Weg offen, 2-Naphthol nach F. SACHS[8] mit Natriumamid zu verschmelzen und das dabei entstehende 2-Oxy-5-amidonaphthalin, analog wie es P. FRIEDLÄNDER[9] im Falle der Anthranilsäure durchführt, nach dem Diazotieren mit Thioglykolsäure zu kondensieren und das Kondensationsprodukt zu 2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure zu verkochen.

Bei den vorliegenden 2-Naphtholthioglykolsäuren kann vermöge der freien Nachbarstellungen der Ringschluß stets nach zwei Seiten hin erfolgen. So läßt die 2-Naphthol-5-thioglykolsäure einmal den Eintritt des Ringschlusses in Stellung 6 erwarten unter Bildung des 6-Oxy-1, 2-naphtho-oxythiophens I (Enol-

---

[5] z. B. P. FRIEDLÄNDER, Mh. Chem. **30** (1909) 347—354; Chem. Zbl. **1909**, II, 281.

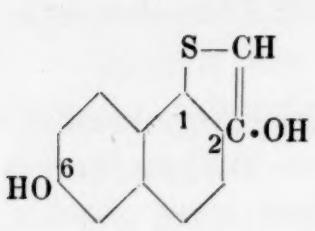
[6] KALLE & Co. A. G., D.R.P. 229.267, FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarb. **X**, 530; Chem. Zbl. **1911**, I. 182.

[7] KALLE & Co. A. G., D.R.P. 239.673, FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarb. **X**, 508; Chem. Zbl. **1911**, II, 1187.

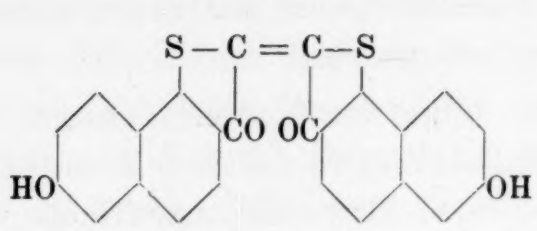
[8] F. SACHS, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 3011.

[9] Liebigs Ann. Chem. **351** (1906) 390—420.

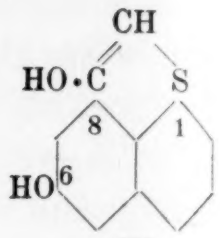
form), aus dem sich nach Oxydation der Bis-(6-oxy-1, 2-naphtho-thiophenindigo) II bildet. Von der Möglichkeit des Vorliegens einer Cis-Trans-Isomerie bei der Verbindung II und den folgenden Thioindigos ist dabei abgesehen worden. Weiterhin kann aber der Ringschluß auch in Stellung 4 erfolgen, in welchem Falle das 6-Oxy-1, 8-naphtho-oxypenthiophen III entstehen würde, dem der symmetrische Bis-(6-oxy-1, 8-naphthopenthiophenindigo) IV als Oxydationsprodukt entspricht. Und schließlich ist noch der Fall denkbar, daß bei gleichzeitiger Bildung von I und III sich als gemischter Thioindigo der 6-Oxy-1, 2-naphthothiophen-6′-oxy-1′, 8′-naphthopenthiophenindigo V ergibt.



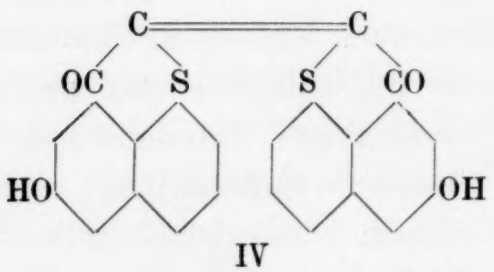
I



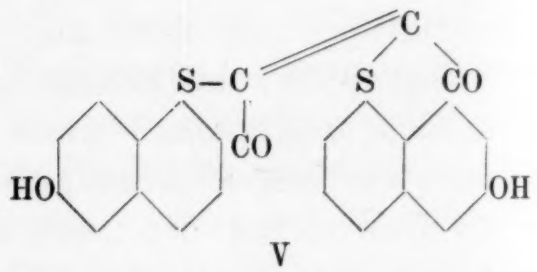
II



III



IV



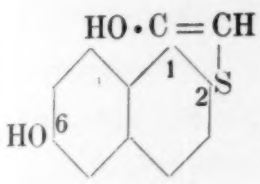
V

Die Annahme eines Ringschlusses in Stellung 4, also Peristellung, hat allerdings nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich, da ein solcher nach den Beobachtungen von P. FRIEDLÄNDER und N. WOROSHZOW[10] nur bei Verbindungen eintritt, die in Peristellung durch den Carboxylrest substituiert sind. Außerdem werden die Penthiophenverbindungen als die unbeständigeren beschrieben, so daß also im vorliegenden Fall zu ihrer Bildung kein Anlaß bestehen würde. Ausgehend von der 2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure ist daher wohl nur die Bildung der Verbindungen I und II zu erwarten.

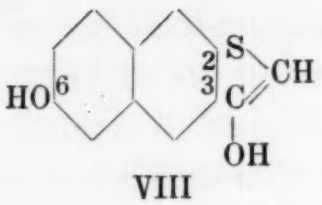
Befindet sich dagegen der Thioglykolsäurerest in einer β-Stellung, so besteht die Möglichkeit der Bildung zweier als gleichwertig anzunehmender Oxynaphtho-oxythiophene, denen im Falle ihrer gleichzeitigen Entstehung zwei symmetrische und ein gemischter Thioindigo entsprechen. Demzufolge läßt die 2-Oxynaphthalin-6-thioglykolsäure, bei der der Ringschluß in Stellung 5 und 7 eintreten kann, das 6-Oxy-2, 1-naphtho-oxythiophen

[10] Liebigs Ann. Chem. **388** (1911) 1–23; Chem. Zbl. **1912**, I, 1563.

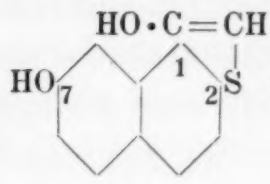
(VI) mit dem zugehörigen Bis-(6-oxy-2, 1-naphthothiophenindigo) (VII) und das 6-Oxy-2, 3-naphtho-oxythiophen (VIII) mit dem entsprechenden symmetrischen Bis-(6-oxy-2, 3-naphthothiophenindigo) (IX) sowie den gemischten 6-Oxy-2, 1-naphthothiophen-6′-oxy-2′, 3′-naphthothiophenindigo (X) erwarten. Analog ergibt der Ringschluß der 2-Oxynaphthalin-7-thioglykolsäure nach Stellung 8 das 7-Oxy-2, 1-naphtho-oxythiophen (XI) und den Bis-(7-oxy-2, 1-naphthothiophenindigo) (XII) und der Ringschluß nach Stellung 6 das 7-Oxy-2, 3-naphtho-oxythiophen (XIII) mit dem Bis-(7-oxy-2, 3-naphthothiophenindigo) (XIV), wozu noch der gemischte 7-Oxy-2, 1-naphthothiophen-7′-oxy-2′, 3′-naphthothiophenindigo (XV) kommt.



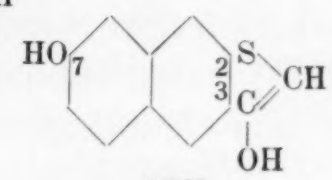
VI



VIII



XI



XIII

Bei der 2-Oxynaphthalin-8-thioglykolsäure schließlich ist in Analogie zu dem bei der 2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure Ausgeführten anzunehmen, daß der Ringschluß lediglich in Stellung 7 erfolgt unter Bildung des 7-Oxy-1, 2-naphtho-oxythiophens (XVI) und des Bis-(7-oxy-1, 2-naphthothiophenindigos) (XVII). Bei Eintritt des Ringschlusses in der Peristellung müßte überdies über das 7-Oxy-1, 8-naphtho-oxypenthiophen (XVIII) der nicht mehr kupplungsfähige Bis-(7-oxy-1, 8-naphthopenthiophenindigo) (XIX) erhalten werden, was nie beobachtet worden ist. Ein aus den Verbindungen XVI und XVIII resultierender gemischter Thioindigo, nämlich der 7-Oxy-1, 2-naphthothiophen-7′-oxy-1′, 8′-naphthopenthiophenindigo (XX) würde allerdings noch eine kupplungsfähige Stellung besitzen.

Die Möglichkeit des Auftretens all der erwähnten Isomeren besitzt wohl hauptsächlich theoretisches Interesse. Es erscheint jedoch durchaus nicht ausgeschlossen, daß die Zahl der jeweils wirklich entstehenden Kondensationsprodukte eine weitgehende Einschränkung dadurch erfährt, daß sich ein dirigierender Einfluß der im Naphthalinkern vorhandenen Hydroxylgruppe geltend macht.

Bei der Ringschließung mit allen hiefür geeigneten Kondensationsmitteln bildeten sich primär stets die Oxynaphtho-oxythiophene. Nebenbei entstanden häufig, teils unter dem Einfluß des Kondensationsmittels selbst, teils unter Mitwirkung des Luft-

sauerstoffes, wechselnde Mengen an Oxydationsprodukt (Thioindigo) und vereinzelt erfolgte auch eine Veresterung des gebildeten Oxynaphtho-oxythiophens mit noch unveränderter 2-Naphtholthioglykolsäure.

Die Ringschließung mittels Chlorsulfonsäure[1], chlorsulfonsaurem Natrium, rauchender Schwefelsäure u. dgl. verläuft stets unter unerwünschter Substitution zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten von wechselnder Zusammensetzung[2]. Als ergebnislos konnten auch die Verfahren des Verschmelzens der 2-Naphtholthioglykolsäuren mit wasserfreier Oxalsäure[11] verlassen werden. Das für Arylthioglykolsäuren mit orthoständiger Carboxylgruppe verwendete Ringschlußverfahren mittels Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat[12] ermöglichte zwar, wie sich wiederholt[2] feststellen ließ, eine Acetylierung der Hydroxylgruppen der 2-Naphtholthioglykolsäuren, ein Ringschluß erfolgte indes niemals.

Ziemlich leicht vermochte wasserfreies Aluminiumchlorid einen Ringschluß herbeizuführen, doch hafteten dem Arbeiten damit bisher zahlreiche Mängel an[2]. In Gegenwart bestimmter Lösungsmittel war häufig der Eintritt von Chlor in den Naphthalinkern, fallweise unter Austausch gegen die daselbst befindliche Hydroxylgruppe zu beobachten oder die Kondensationsprodukte enthielten nicht entfernbare anorganische Bestandteile. Die Unmöglichkeit letztere jemals ganz abtrennen zu können, ließ das Vorliegen lackartiger Aluminiumverbindungen vermuten, was in weiterer Folge Versuche veranlaßte, die Hydroxylgruppe vor der Einwirkung des Aluminiumchlorids mit einem schützenden Reste, wie z. B. dem Acetyl-, Benzoyl- oder Methylreste zu versehen. Trotzdem wurden auch dann Substanzen mit einem, wenn auch geringeren, Aschengehalt erhalten[2].

Aufbauend auf diesen früheren Erfahrungen wurden in vorliegender Arbeit neue Wege studiert, den Ringschluß ohne eine gleichzeitige unerwünschte Substitution zu bewerkstelligen. Hiefür schien zunächst Chlorsulfonsäuremethylester geeignet, einmal, weil er im Gegensatz zur freien Chlorsulfonsäure nicht so leicht eine Sulfurierung befürchten ließ und dann, weil er zufolge seiner Mischbarkeit mit Lösungsmitteln wie z. B. Chloroform leicht die Einhaltung beliebiger Konzentrations- und Mengenverhältnisse

---

[11] Bad. Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 224.567, Friedländer, Fortschr. Teerfarb. X, 473.

[12] Vgl. F. Mayer, Chemie der organischen Farbstoffe, 3. Aufl. Bd. I, 230 (Verlag J. Springer, Berlin 1934).

gestattete. Allerdings fand entgegen den Erwartungen in der Kälte selbst mit unverdünntem Ester keine Einwirkung statt, während in der Hitze eine deutliche, wohl bald wieder aufhörende Salzsäureentbindung feststellbar war und sich eine geringe Menge eines durch verdünnte Essigsäure von unveränderter Naphtholthioglykolsäure trennbaren Produkts isolieren ließ, das in alkalischer Lösung beim Durchleiten von Luft zu einem Thioindigo oxydierbar war. Doch betrug die günstigste Ausbeute nur etwa 5 bis 10% und entstand bei einer Einwirkungstemperatur über 60° meist nur ein Gemisch von Zersetzungsprodukten.

Die hinsichtlich Ausbeute günstigeren Kondensationsversuche mit Aluminiumchlorid wurden unter Vermeidung einer Anwendung solcher Stoffe und Arbeitsbedingungen, die, wie erwähnt, eine unerwünschte Substitution herbeigeführt hatten, noch dahin abgeändert, daß die 2-Naphtholthioglykolsäuren in eine bei 125° flüssigwerdende Schmelze aus Aluminiumchlorid und Natriumchlorid eingetragen wurden. Trotz lebhafter Salzsäuregasentwicklung in der Schmelze bildeten sich aber immer wieder die anscheinend auch durch stärkste Mineralsäuren nicht zerlegbaren, erwähnten Aluminiumlacke, wie beispielsweise ein unter den genannten Bedingungen aus der 2-Naphthol-7-thioglykolsäure erhaltener violetter, wasserunlöslicher Körper bewies, der zwar Thioindigoeigenschaften besaß, aber sowohl nach Isolierung aus der Schmelze und Salzsäurebehandlung als auch nach mehrfachem Lösen in Alkalilauge und Wiederausfällen mittels Säure stets einen sehr beträchtlichen Aluminiumgehalt aufwies.

In der Erwartung andere, etwa analog sich bildende Metalloxydverbindungen leichter als diese Aluminiumlacke zerlegen zu können, wurden ähnliche Kondensationsversuche auch mit Zinkchloridschmelzen durchgeführt. Nach anfänglichem Fehlschlagen derselben, indem bei Ausführung der Schmelzen in Eisengefäßen eine Zersetzung der Substanz zu Verbindungen stattfand, die beim Ansäuern Schwefelwasserstoff entwickelten, gelang es aus in Porzellan bereiteten Schmelzen zinkfreie Kondensationsprodukte mittels verdünnter Essigsäure abzuscheiden, die sich in Alkali gelöst zu einem Thioindigo oxydieren ließen bzw. schon in der Schmelze als solcher vorlagen. Allerdings gelang die Umsetzung nur in sehr geringer Ausbeute.

Ein ähnliches Verhalten zeigte noch eine Reihe weiterer Kondensationsmittel, deren Wirkungsweise nicht näher ausgeführt werden soll, da auch sie niemals befriedigende Ausbeuten lieferten.

Interessant erscheint unter ihnen lediglich das gleichzeitig stark oxydierend wirkende wasserfreie Magnesiumperchlorat, das in siedender Tetrachloräthanlösung in einer Menge von 30% vom Gewicht der betreffenden 2-Naphtholthioglykolsäure angewendet 10% der letzteren direkt in den entsprechenden, sich aus der Lösung abscheidenden Thioindigo überführte. In der überstehenden Tetrachloräthanlösung war ein zum Farbstoff oxydierbares Oxynaphtho-oxythiophen nicht nachweisbar.

Die bisherigen Ergebnisse ließen nun im Zusammenhange mit einigen an den 2-Naphtholthioglykolsäuren selbst gemachten Beobachtungen die Frage auftauchen, inwieweit eigentlich bei der Ringschließung die kondensierende Wirkung der hierzu verwendeten Agentien einerseits und die Temperaturverhältnisse andererseits mitbeteiligt sind. Es hat sich nämlich gezeigt, daß sich in Gegenwart von Sauerstoff alle 2-Naphtholthioglykolsäuren beim Erhitzen violett verfärben, und zwar in geringem Maße sogar, wenn sie sich in geschmolzenem Zustande unter Wasser befinden, weit mehr aber beim trockenen Erhitzen, wie z. B. gelegentlich der Verbrennungsanalyse. Ohne daß es bis etwa 300° zu einer merklichen Verkohlung käme, bilden sich schließlich schwarzviolette, äußerst schwer verbrennliche Verbindungen, die sich mit intensiver Farbe in Lauge lösen und auch in ihrem sonstigen Verhalten den mit Aluminiumchlorid oder Magnesiumperchlorat u. dgl. erhaltenen Thioindigos ähneln. Die direkte Gewinnung von Thioindigos aus den 2-Naphtholthioglykolsäuren auf diesem Wege, der die Möglichkeit einer Ringschließung ohne Zugabe kondensierender Agentien und damit die Vermeidung verschiedener unerwünschter Nebenreaktionen zu versprechen schien, erwies sich jedoch als undurchführbar, da sich auch hierbei der Thioindigo nur in geringer Ausbeute und in Mischung mit anderen Zersetzungsprodukten der Naphtholthioglykolsäuren bildete. In wesentlich größerem Maßstabe und ohne sofortige Bildung von Thioindigos ließ sich dagegen Wasserabspaltung aus den 2-Naphtholthioglykolsäuren unter Ringschluß erzielen, wenn diese unter möglichster Fernhaltung von Sauerstoff der Destillation unterworfen wurden, wobei sie selbst nicht unverändert übergehen.

Aus einer großen Anzahl von Versuchen ergab sich nun, daß die jeweiligen Ausbeuten an Oxynaphtho-oxythiophen von der Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen stark abhängig und umso größer waren, je rascher destilliert wurde. Als besonders günstig erwies sich eine doppelte Destillation in der

Weise, daß zunächst bei einem Druck von 12 *mm* innerhalb des für die Wasserabspaltung am geeignetsten gefundenen Temperaturbereiches von 180 bis 220°, vorzugsweise bei 200° rasch abdestilliert und sodann das erhaltene gelbe, ölige Destillat der Fraktionierung im Hochvakuum unterworfen wurde, wobei die Oxynaphtho-oxythiophene bei einem Druck von 10^{-3} *mm* Hg zwischen 150 und 160° übergingen. Bei der Reinigung im Hochvakuum lieferten die Rohdestillate meist als ersten Anteil bei Luftbadtemperaturen bis um 140° ein hellgelbes Öl, das ebensowenig wie die für die gewöhnlich folgende, aus feinen gelblichen oder weißen Nädelchen bestehende Fraktion zu einem Farbstoff oxydierbar war. Möglicherweise liegen in diesen nicht näher identifizierten Nebenprodukten unter anderem auch die 2-Naphtholthiomethyläther vor, die durch Kohlensäure-Abspaltung immerhin entstanden sein konnten. Als nächster Anteil ging dann das Oxynaphtho-oxythiophen meist als tiefgelbes Öl über, das langsam unter Hellerwerden erstarrte und sich durch Digerieren mit etwas Alkohol oder neuerliche Destillation reinigen ließ.

Erfolgte dagegen die fraktionierte Destillation von vorneherein im Hochvakuum bei 150 bis 160°, so verlief sie zwar sehr langsam, gab aber sogleich analysenreines Oxynaphtho-oxythiophen in Form hellgelber, weicher Kristalle. Die Ausbeuten an reinem Oxynaphtho-oxythiophen, auf deren Eigenschaften später eingegangen wird, sind allerdings zu geringe, als daß dem Verfahren eine präparative Bedeutung zukäme.

In gleicher Weise verhielten sich die 2-Acetoxynaphthalinthioglykolsäuren bei der Destillation im Vakuum bzw. Hochvakuum, indem sie unter Ringschluß gelbe, meist nichterstarrende ölige Körper lieferten, die sich beim Durchleiten von Luft durch ihre Lösungen in alkoholischer Lauge zu braunen bis violetten Farbstoffen oxydieren ließen. Letztere waren mit Lauge und Hydrosulfit verküpbar und durch Sauerstoff reoxydierbar, wodurch sie eindeutig als Küpenfarbstoffe gekennzeichnet erscheinen. Allerdings entstanden auch sie nur in mäßiger Ausbeute.

Blieb dieses Verfahren der Ringschließung hinsichtlich Ausbeute an Kondensationsprodukt auch in gleicher Weise wie die bisher beschriebenen hinter den Erwartungen zurück, so gestattete es zumindest die erstmalige Reindarstellung der angestrebten Oxynaphtho-oxythiophene und eine Beantwortung der früher aufgeworfenen Frage des Temperatureinflußes auf die Ringschließung. Gemeinsam ist allen bisher angegebenen Methoden, daß sie kein

einheitliches Endprodukt liefern, sondern stets zu einem Gemisch der verschiedenartigsten Einwirkungs- und Zersetzungsprodukte führen. Es war daher weiterhin nötig, nach einem unter geeigneten Bedingungen spezifisch wirkenden Kondensationsmittel Ausschau zu halten. Ein solches fand sich schließlich im Phosphorpentoxyd, das schon auf Grund einiger Vorversuche zumindest keine ungünstigeren Ergebnisse zu liefern versprach, wie die anderen bereits besprochenen Kondensationsmittel. Von großem Interesse schien seine Prüfung schon deshalb, weil es bei sehr energischer Wirkung keine Kernsubstitution wie bei Chlorsulfonsäure und keinerlei Lackbildung wie bei den Metallsalzen befürchten ließ. Allerdings stand seiner Anwendung anfänglich eine größere Anzahl technischer Schwierigkeiten entgegen.

So führte ein direktes Vermengen mit den 2-Naphtholthioglykolsäuren beim Erwärmen rasch zu einer Verkohlung der Substanz. Daher schien die Verwendung eines diese Wirksamkeit herabsetzenden, mit dem Phosphorpentoxyd selbst nicht reagierenden Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels geboten, wofür Kohlenwasserstoffe und Chlorwasserstoffe wie Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthan in Betracht kamen. Mit Ausnahme des letztgenannten, das in der Hitze auch etwa 3% an 2-Naphtholthioglykolsäure zu lösen vermag, nehmen diese Lösungsmittel weder Phosphorpentoxyd noch die 2-Naphtholthioglykolsäuren auf, wohl aber lösen sie die entstehenden Oxynaphtho-oxythiophene leicht. Fand nun die Einwirkung der in einem dieser Lösungsmittel fein verteilten Reaktionsteilnehmer unter lebhaftem Rühren statt, so war beim Erwärmen bald ein Zusammenballen des glasig werdenden Phosphorpentoxyds zu bemerken, das damit rasch unwirksam wurde. Eine Verwendung reichlichen Überschusses an Phosphorpentoxyd, vermochte zwar infolge Vergrößerung der wirksamen Oberfläche die Ausbeute etwas zu verbessern, jedoch nicht im erwarteten Ausmaße, da diesfalls noch ein anderer Faktor von Einfluß war. Es fand nämlich stets eine der Phosphorpentoxydmenge annähernd gleichlaufende Adsorption von organischer Substanz an dieses statt, die Hand in Hand mit einer Oxydation, die sich auch durch Arbeiten in einer indifferenten Gasatmosphäre nicht vermeiden ließ, zu dunkelgefärbten Produkten führte. Dem Lösungsmittel ließen sich nach beendigter Reaktion Spuren von 2-Naphtholthioglykolsäure mittels Ammoncarbonat entziehen, das in schlechter Ausbeute gebildete Oxynaphtho-oxythiophen hinter-

blieb beim Verdampfen. Die zusammengeballte Phosphorpentoxydmasse lieferte nach dem Lösen in verdünnter Kalilauge und aufeinanderfolgendem Fällen mit verdünnter Essigsäure und Salzsäure etwas Thioindigo und unveränderte 2-Naphtholthioglykolsäure. Die erwähnte Oxydation trat auch bei Verwendung der niedrig siedenden Lösungsmittel, wie z. B. Methylenchlorid ein, das überdies noch zu einem Nebenprodukt führte, welches keinen Farbstoff zu liefern vermochte.

Den geschilderten Übelständen konnte nun zu Gunsten recht erheblicher Ausbeuten an Oxynaphtho-oxythiophenen einmal durch Vermischen des Phosphorpentoxyds mit einer ausreichenden Menge feinsten Quarzsandes[13] und dann durch Wahl des Lösungsmittels gesteuert werden. Ersteres gestattete es nicht nur, ein Zusammenballen des Phosphorpentoxyds sicher zu vermeiden und damit einer Verkleinerung seiner wirksamen Oberfläche vorzubeugen, sondern ermöglichte vor allem gerade durch die Vergrößerung derselben eine weitgehende Herabsetzung seiner Gewichtsmenge, wodurch im vorliegenden Falle wiederum die der Adsorption an das Phosphorpentoxyd und der Oxydation anheimfallenden Substanzmengen ganz erheblich verringert werden. Allerdings war es beim Erwärmen auf Temperaturen über 110° nicht mehr möglich, mit der im E. P. 302.175 angegebenen gewichtsgleichen Sandmenge wie Phosphorpentoxyd das Auslangen zu finden, um ein Zusammenballen sicher zu vermeiden, sondern mußte die Sandmenge um 50% vermehrt werden.

Als geeignetstes Lösungsmittel erwies sich Tetrachloräthan, dem sowohl wegen seines Lösungsvermögens für die 2-Naphtholthioglykolsäuren in der Hitze als auch deshalb der Vorzug eingeräumt wurde, weil es die Einhaltung beliebiger Temperaturen bis gegen 146° gestattet. Dadurch ist es möglich, die Versuchstemperatur langsam zu steigern, bis bei etwa 120° schließlich rasche Reaktion eintritt. Sobald dies der Fall ist, färbt sich das durch starkes Rühren in Suspension gehaltene Phosphorpentoxyd-Sand-Gemisch zusehends dunkler. Der Bodenkörper enthält nach beendeter Reaktion außer Sand, Phosphorpentoxyd und Phosphorsäure wechselnde, aber geringe Mengen an Thioindigo und Reste unveränderter 2-Naphtholthioglykolsäure, oft nur wenige Prozente der ursprünglich angewendeten Menge. Nach dem Auslaugen des Bodenkörpers lassen sich die beiden letztgenannten Substanzen aus der alkalischen Lösung nacheinander mit Essigsäure

[13] E. P. 302.175 der I. G. Farbenindustrie A. G., Chem. Zbl. 1929, I, 2832.

bzw. Salzsäure abscheiden. Aus der intensiv gelbgefärbten Tetrachloräthanlösung ließ sich nach dem Abblasen des Lösungsmittels durch Wasserdampf in allen Fällen eine gelbe, beim Erkalten amorph erstarrende Substanz in etwa 95%iger Ausbeute gewinnen, die beim aufeinanderfolgenden Fällen ihrer Lösung in Kalilauge mit Essigsäure und Salzsäure in annähernd gleiche Mengen Oxynaphtho-oxythiophen und 2-Naphtholthioglykolsäure zerlegbar war.

Daß es sich dabei nicht um ein Gemisch, sondern um eine Verbindung der beiden Stoffe handelt, ähnlich wie auch im E. P. 302.175 angegeben[13], ergibt sich schon daraus, daß beim Erkalten der eventuell eingeengten ursprünglichen Tetrachloräthanlösung keine Abscheidung von 2-Naphtholthioglykolsäure erfolgt, wiewohl eine solche in kaltem Tetrachloräthan kaum löslich ist. Falls eine 2-Naphtholthioglykolsäure im freien Zustand vorläge, müßte sie sich ferner durch wässeriges Alkalibicarbonat oder Natriumacetat ausschütteln lassen, was jedoch nicht der Fall ist. Schließlich weist noch das Vorliegen jeweils äquivalenter Mengen an Oxynaphtho-oxythiophen und 2-Naphtholthioglykolsäure, wie sie nach Alkalibehandlung und gesonderter Fällung durch Essigsäure und Salzsäure erhalten werden, auf das Vorliegen eines Esters aus je 1 Molekel der genannten Verbindungen hin. Eigentliches Reaktionsprodukt bei der Kondensation mit Phosphorpentoxyd ist also stets ein Ester, der sich unter der wasserabspaltenden Wirkung des Phosphorpentoxyds aus primär durch Ringschluß gebildetem, in der Enolform vorliegendem Oxynaphtho-oxythiophen und überschüssiger 2-Naphtholthioglykolsäure leicht, und zwar bis zu einem Gesamtumsatz von 95% bildet.

Die erwähnten Ester konnten in allen untersuchten Fällen nur im Rohzustande erhalten werden, da sie aus den üblichen Lösungsmitteln nicht kristallisierbar und selbst im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar sind. Übrigens besitzen sie die gleiche prozentuelle Zusammensetzung wie die Oxynaphtho-oxythiophene, von denen sie quantitativ gegebenenfalls durch Maßanalyse und ansonsten noch durch ihre höheren Schmelzpunkte unterschieden werden können. Die Tatsache, daß diese Ester nicht unzersetzt destillierbar sind, könnte eine Erklärung für die ziemlich schlechten Ausbeuten an Oxynaphtho-oxythiophenen bei der Destillation der 2-Naphtholthioglykolsäuren geben, wenn man annimmt, daß sich auch bei dieser Gelegenheit zunächst solche Ester bilden. Die Ester sind durch Alkalien sehr leicht verseifbar. Aus der alka-

lischen Lösung kann ohne Mitfällung von 2-Naphtholthioglykolsäure, die sich späterhin durch Zugabe von Salzsäure wiedergewinnen läßt, entweder das Oxynaphto-oxythiophen oder nach vorherigem Durchleiten von Luft in gleicher Weise der entsprechende Thioindigo durch verdünnte Essigsäure abgeschieden werden.

Die 2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure lieferte unter den geschilderten Bedingungen ein auch mit überhitztem Wasserdampf nicht flüchtiges, gelbes, amorphes Produkt, das sich mittels Alkali in ungefähr gleiche Mengen Ausgangsstoff und eines Körpers zerlegen ließ, der nach der Destillation im Hochvakuum der Analyse unterworfen wurde. Mit Rücksicht auf die dargelegte Unwahrscheinlichkeit eines Eintrittes der Ringschließung in der Peristellung ist der erhaltenen Verbindung wohl die Formel I eines 6-Oxy-1, 2-naphtho-oxythiophens zuzuschreiben. Sie schmolz unter Verfärbung infolge teilweiser Oxydation zwischen 102 und 105°.

Ganz analog lieferte die 2-Oxynaphthalin-6-thioglykolsäure ein bei 130—133° schmelzendes Kondensationsprodukt, dem aus noch näher zu erörternden Gründen die Formel VI eines 6-Oxy-2, 1-naphtho-oxythiophens zuerkannt werden soll. Die gleichen Gründe sprechen dafür, dem aus der 2-Oxynaphthalin-7-thioglykolsäure gewonnenen Ringschließungsprodukt die Formel XI eines 7-Oxy-2, 1-naphtho-oxythiophens zuzubilligen. Die letztgenannte Verbindung schmilzt glatt bei 92°; sie konnte auch bei der Destillation der 2-Oxynaphthalin-7-thioglykolsäure analysenrein erhalten werden.

Das bei 137—139° unter Dunkelfärbung schmelzende Kondensationsprodukt aus der 2-Oxynaphthalin-8-thioglykolsäure endlich muß, wieder unter der Voraussetzung, daß ein Ringschluß in der Peristellung unwahrscheinlich ist, als das 7-Oxy-1, 2-naphtho-oxythiophen (XVI) angesprochen werden. Sein Ester mit der 2-Oxynaphthalin-8-thioglykolsäure unterschied sich übrigens von den stellungsisomeren Estern dadurch, daß er schon mit Wasserdampf spaltbar war, wobei das Oxynaphtho-oxythiophen XVI vom Wasserdampf fast zur Gänze mitgeführt und so in analysenreinem, kristallisiertem Zustande abgeschieden wurde. Das Abblasen der letzten Reste gebundenen Oxynaphtho-oxythiophens, die nach dem Alkalischmachen stets nachweisbar blieben, erwies sich wegen der zunehmenden Wasserdampfmengen, die infolge Zurückdrängung der Esterhydrolyse durch Anhäufung wachsender Mengen freiwerdender 2-Oxynaphthalin-8-thioglykolsäure schließlich erforderlich wurden, als unrentabel.

Unter den sonstigen durchwegs gemeinsamen Eigenschaften der Oxynaphtho-oxythiophene, wie Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit in den gleichen Lösungsmittelgruppen sei nur ihre Unfähigkeit, aus irgend einem Lösungsmittel beim Erkalten, Verdunsten oder Fällen zu kristallisieren, erwähnt. Außer der Verbindung XVI, die auch bei der Wasserdampfdestillation kristallisiert anfällt, können sie nur durch Destillation im Hochvakuum unter den schon früher geschilderten Bedingungen kristallisiert erhalten werden, wobei jedoch fast stets mit erheblichen Substanzverlusten zu rechnen ist. Letzterer Umstand ist vor allem auf die überaus leichte Oxydierbarkeit der Oxynaphtho-oxythiophene zurückzuführen.

Während sie in Gegenwart von Säuren ziemlich stabil sind, neigen sie selbst in analysenreinem Zustande bei Luftzutritt sehr zur Oxydation, wobei sie sich zuerst dunkelgelb und schließlich grünolive bzw. braun verfärben. Besonders leicht oxydieren sie sich in Gegenwart von Alkali, wobei oft schon die minimalen Alkalimengen, die Glas abzugeben vermag, eine Einwirkung auf die die Glaswandung berührende Substanzschicht beobachten ließen. Diese Oxydation wird durch Temperatursteigerung sehr beschleunigt. Löst man die Oxynaphtho-oxythiophene in warmer 2/n-Lauge, so oxydieren sie sich beim Einblasen von Luft sehr rasch zur Gänze unter Bildung der entsprechenden Thioindigos.

Eine Beschleunigung dieser Oxydation durch Kaliumferricyanid erwies sich als nicht zweckdienlich, da die so gewonnenen Farbstoffe auch nach mehrmaligem Umfällen eisenhaltig blieben. Es kommt dabei anscheinend infolge weitgehender Zerlegung des Ferricyanidkomplexes zu einer vorübergehenden Bildung von Berlinerblau, das durch die anwesende Lauge in Kaliumferrocyanid und Ferrihydroxyd umgewandelt wird, welch letzteres mit dem Thioindigo einen Eisenlack liefern kann.

Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd verläuft viel zu energisch. Es tritt, besonders in der Wärme, meist sehr rasch Entfärbung unter Bildung anderer Oxydationsprodukte ein, wie dies M. Lanfry[14] schon beim 3-Oxythionaphthen beobachtet und näher studiert hat, so daß als einfachste und beste Oxydationsweise diejenige mit Luftsauerstoff in 60° warmer, alkalischer Lösung gelten kann.

Die Gewinnung der Bis-(oxy-naphtho-thiophenindigos) erfolgte gemäß den obigen Ausführungen entweder ausgehend von

[14] C. R. Acad. Sci. Paris **155** (1912) 1517—19; Chem. Zbl. **1913**, I. 710.

den reinen Oxynaphtho-oxythiophenen oder ihren mit Phosphorpentoxyd primär erhaltenen 2-Naphtholthioglykolsäurestern, wobei nach vollendeter Oxydation in beiden Fällen der gebildete Thioindigo durch verdünnte Essigsäure abgeschieden wurde. Zur Gewinnung analysenreiner Produkte mußten die Farbstoffe durch mehrfaches Lösen in Pyridin und Wiederausfällen mit Essigsäure von eventuellen anorganischen Beimengungen befreit werden.

Der aus 2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure bzw. aus der Verbindung I erhaltene Bis-(6-oxy-1,2-naphthothiophenindigo) II war in alkalischer Lösung braunviolett, in festem Zustande schwarzbraun gefärbt, während der von der 2-Oxynaphthalin-6-thioglykolsäure und Verbindung VI abgeleitete Bis-(6-Oxy-2, 1-naphthothiophenindigo) VII sich aus der olivgrünen Lösung seines Alkalisalzes mit rot- bis braunvioletter Farbe abschied. Er besaß wie alle übrigen Thioindigos keinen Schmelzpunkt. Der auf gleiche Weise aus der von der 2-Oxynaphthalin-7-thioglykolsäure sich ableitenden Verbindung XI gewonnene lilabraune Bis-(7-oxy-2,1-naphthothiophenindigo) XII war durch ein mit rein grünblauer Farbe lösliches Alkalisalz ausgezeichnet. Schließlich lieferte das aus der 2-Oxynaphthalin-8-thioglykolsäure gewonnene 7-Oxy-1, 2-naphtho-oxythiophen (XVI) noch den in alkalischer Lösung dunkelbraunen, nach dem Ausfällen graubraun gefärbten Bis-(7-oxy-1,2-naphthothiophenindigo) XVII, der gleich den vorherigen entsprechende Analysenzahlen gab.

Sämtliche dargestellten Farbstoffe sind gekennzeichnet durch Unlöslichkeit in sauren oder indifferenten Lösungsmitteln, während sie durch Basen wie Pyridin oder wässerige Alkalilaugen und Schwefelalkalien leicht in Lösung gebracht werden können, ohne übrigens durch letztere eine Reduktion zu erleiden. Der Verküpung mit Lauge und Natriumhydrosulfit widerstehen sie nur unvollkommen selbst bei größter Vorsicht, bei energischerer Behandlung oder wiederholtem Verküpen erfolgt schließlich überhaupt keine Reoxydation mehr. Die Reduktionsflüssigkeit bleibt meist goldgelb gefärbt und enthält keine durch Säuren ausfällbare Substanz, sondern nur mehr wasserlösliche Umwandlungsprodukte der Thioindigos.

Aus diesem Grunde sind die vorliegenden Farbstoffe zum Anfärben von Baumwolle nach Art der Küpenfarbstoffe nicht geeignet, ferner aber auch deshalb nicht, weil ihnen eine ausreichende Substantivität und ein lebhafter Farbton fehlt. Sie zeigen durchwegs gelbbraune, graubraune und lilabraune Töne

ähnlich den in der Literatur beschriebenen thioindigoiden Farbstoffen der Naphthalinreihe[4]. Dagegen lassen sie sich in Lauge gelöst gleich gewöhnlichem 2-Naphthol auf die Faser aufbringen, allerdings gleichfalls ohne eine nennenswerte Affinität zur Faser zu besitzen. Wird das Gewebe getrocknet und mit Säure behandelt, so bildet sich aus dem Alkalisalz in und auf der Faser unter Farbumschlag der nicht mehr auswaschbare freie Naphtholthioindigo. Statt dessen können aber die auf der Faser befindlichen Alkalisalze der Thioindigos mit diazotierten Basen zu verschieden gefärbten Eisfarbstoffen entwickelt werden, wobei eine 2%ige Grundierung des Materials bereits sehr satte Färbungen liefert. Sie sind allerdings sehr wenig lichtecht.

Betrachtet man einige Ausfärbungsreihen der vier isomeren Thioindigos bzw. ihrer Kupplungsprodukte mit diazotierten Aminen, so zeigen jeweils die von der 2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure und 2-Oxynaphthalin-6-thioglykolsäure einerseits, sowie die von der 2-Oxynaphthalin-7-thioglykolsäure und 2-Oxynaphthalin-8-thioglykolsäure abgeleiteten Verbindungen andererseits untereinander eine bemerkenswerte Ähnlichkeit. Während die der ersten Gruppe angehörigen Kupplungsprodukte stets die satteren und spektral reineren Farbtöne besitzen, sind diejenigen der zweiten Gruppe matter und durch einen Braunton gekennzeichnet. Dies läßt, wie bei Betrachtung der Formelbilder klar wird, die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß die Unterschiede zwischen den Farbstoffen der einen und der anderen Gruppe durch die Stellung von Azogruppe und Thiophenring zu einander bedingt seien, während das Fehlen nennenswerter Unterschiede zwischen Farbstoffen ein und derselben Gruppe darauf hinweist, daß — vielleicht unter dem dirigierenden Einfluß der naphtholischen Hydroxylgruppen — der Ringschluß der 2-Naphthol-5-thioglykolsäure nur in Stellung 6, derjenige der 2-Naphthol-6-thioglykolsäure nur in Stellung 5 und analog der Ringschluß der 2-Naphthol-7-thioglykolsäure nur nach Stellung 8 sowie endlich derjenige der 2-Naphthol-8-thioglykolsäure nur nach Stellung 7 erfolgen dürfte. Darnach ergibt sich innerhalb jeder der zwei Gruppen lediglich eine Vertauschung von C- und S-Atom, mit denen der Thiophenring an den Naphthalinring gekettet ist und, daß durch eine solche Vertauschung keine wesentlichen Änderungen hervorgerufen werden.

Ein strenger Beweis hiefür und, daß aus den vier Naphtholthioglykolsäuren tatsächlich nur die Kondensationsprodukte I,

VI, XI und XVI bzw. die ihnen entsprechenden Thioindigos II, VII, XII und XVII entstehen, liegt noch nicht vor. Als negativer Beweis mag die Tatsache gelten, daß einige zur Klärung dieser Verhältnisse vorgenommene chromatographische Analysen bisher niemals auf das Vorliegen irgendwelcher Substanzgemische hinwiesen.

Experimenteller Teil.

A) Ringschlußversuche an 2-Naphthol-thioglykolsäuren mit Hilfe von Chlorsulfonsäuremethylester.

Auf eine Suspension von 1 Teil 2-Naphtholthioglykolsäure in 3 Teilen Chloroform erfolgte bei Zugabe von 0·53 Teilen Chlorsulfonsäuremethylester in 1 Teil Chloroform weder in der Kälte noch bei Siedehitze eine Einwirkung. Da auch bei Verminderung der Chloroformmenge auf die Hälfte keine Reaktion eintrat, wurde bei einem dritten Versuch 1 Teil 2-Naphtholthioglykolsäure mit 6 Teilen des Esters direkt behandelt. Erst bei etwa 60° begann eine schwache, bald wieder aufhörende Salzsäuregas-Entwicklung. Der nach dem Abgießen des überschüssigen, etwas grün gefärbten Esters verbleibende dunkle Bodenkörper gab nach dem Zersetzen der noch anhaftenden Ester-Reste mittels Eis, in 60° warmer 2/n-Kalilauge gelöst, beim Durchleiten von Luft einen verküpbaren Farbstoff, der sich durch verdünnte Essigsäure ausfällen ließ. Das Filtrat hievon lieferte auf Zugabe von 2/n-Salzsäure größere Mengen Ausgangssubstanz, während die Farbstoffausbeute nie mehr als 10% betrug.

Bei höherer Temperatur, z. B. 100°, gab ein gleicher Ansatz nach analoger Aufarbeitung keinen Farbstoff, sondern neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial nur Zersetzungs- und Verkohlungsprodukte desselben.

B) Ringschlußversuche an 2-Naphthol-thioglykolsäuren mit wasserfreiem Aluminiumchlorid.

In eine Schmelze aus 8 *g* Aluminiumchlorid und 2 *g* Natriumchlorid wurden bei höchstens 130° unter Rühren 0·9 *g* 2-Naphthol-7-thioglykolsäure eingetragen, wobei sich die zähflüssig werdende Schmelze unter stürmischer Salzsäure-Gasentwicklung rasch dunkelviolett färbte. Nach Zersetzung des Schmelzgutes mit Eis oder einem Eis-Salzsäuregemisch und längerem Digerieren des Niederschlags mit Salzsäure wurde dieser in Lauge gelöst und konnte durch verdünnte Essigsäure in Form violetter Flocken wieder ausgefällt werden. Aus dem schwachen essigsauren Filtrat schied Salzsäure keine weitere Substanz ab, es war somit neben dem violetten Produkt keine unveränderte 2-Naphthol-7-thioglykolsäure mehr vorhanden. Der violette Farbstoff ließ sich weder durch Behandlung mit starker Salzsäure noch durch mehrfaches Lösen in Lauge und Wiederausfällen von seinem beträchtlichen Aluminiumgehalt befreien. Die anderen 2-Naphtholthioglykolsäuren verhielten sich ähnlich.

C) Ringschlußversuche an 2-Naphthol-thioglykolsäuren mit wassserfreiem Zinkchlorid.

0·5 *g* einer 2-Naphtholthioglykolsäure wurden nach innigem Verreiben mit 1 *g* Zinkchlorid in einem nichtmetallenen Gefäß unter Rühren bis zum Sintern

erhitzt (etwa 140—150°). Nach dem Auslaugen der gefärbten Schmelze mit Wasser und Abtrennung der organischen Substanz durch Fällung mit Salzsäure, löste sich dieselbe in 2/n-Kalilauge mit meist brauner Farbe, die sich beim Durchleiten von Luft durch die 60° warme Lösung nicht wesentlich veränderte. Mit Essigsäure schied sich dann der Farbstoff, allerdings nur in einer Ausbeute von wenigen Prozenten ab, während im Filtrat hievon noch beträchtliche Mengen 2-Naphtholthioglykolsäuren vorhanden und durch Salzsäurefällung wiedergewinnbar waren.

Durch Steigerung der Temperatur nach dem wie oben erfolgten Sintern bis auf 180° ließ sich keine Verbesserung der Ausbeute erzielen, vielmehr trat vollständige Zersetzung bzw. Verkohlung der organischen Substanz ein. Ähnliches erfolgte schon bei 140—150°, wenn der obige Versuch in einem Eisentiegel durchgeführt wurde, wobei sich beim Auslaugen der Schmelze und Ansäuern ihrer Lösung reichliche, von Zersetzungsprodukten herrührende Schwefelwasserstoffmengen entwickelten und unverändertes Ausgangsmaterial nicht mehr feststellbar war.

D) Ringschlußversuche an 2-Naphthol-thioglykolsäuren mittels Magnesiumperchlorat.

Das Erhitzen eines durch lebhaftes Rühren dauernd in Suspension gehaltenen Gemisches aus 1 *g* einer 2-Naphtholthioglykolsäure und 0·3 *g* Magnesiumperchlorat („Anhydrone") in 30 cm^3 Tetrachloräthan erfolgte anfangs bei 70°. Nach je 30 Minuten wurde die Temperatur auf 90° und 120° gebracht, wobei langsam alle 2-Naphtholthioglykolsäure in Lösung ging und sich das Magnesiumperchlorat dunkel färbte. Nach zweistündiger Einwirkung bei 120° wurde noch je 30 Minuten auf 135° und auf Siedetemperatur (146°) erhitzt. Beim Erkalten war noch immer eine deutliche Abscheidung von unveränderter 2-Naphtholthioglykolsäure zu bemerken. Nach dem Abfiltrieren konnte diese sowohl der festen Substanz als auch der Tetrachloräthanlösung durch wässeriges Bicarbonat entzogen und daraus durch Fällung mit 2/n-Salzsäure wiedergewonnen werden. Die Terachloräthanlösung hinterließ nach dem Abblasen mit Wasserdampf keine weitere Substanz mehr. Der durch Filtration gewonnene Festkörper wurde nach dem erwähnten Auslaugen mit Bicarbonat mit 2/n-Salzsäure gründlich gewaschen. Er war tief dunkel gefärbt und löste sich nicht in den für die Oxynaphthooxythiophene geeigneten Lösungsmitteln, wohl aber in Pyridin oder Alkalilauge, woraus er durch Säure wieder ausgefällt werden konnte. Er besaß keinen Schmelzpunkt und zeigte in allen Fällen die Eigenschaften eines Thioindigos. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt etwa 10% der theoretisch zu erwartenden.

E) Ringschlußversuche durch intramolekulare Wasserabspaltung bei der Destillation von 2-Naphthol-thioglykolsäuren.

1 *g* einer 2-Naphtholthioglykolsäure wurde in einem Sublimierrohr im Hochvakuum bei einer Temperatur von 130—140° und einem Druck von 10^{-3} *mm* Hg destilliert. Nach 16 bis 18 Stunden vermehrte sich die etwa 0·2 *g* betragende Menge eines schwach gelb gefärbten, offenbar nicht einheitlichen Destillates nicht weiter. Dieses löste sich vollständig in 2/n-Kalilauge und färbte sich beim Durch-

leiten von Luft in der Wärme dunkel, wobei jedoch nur ein Teil der Substanz dieser Veränderung erlag. Durch Essigsäure und sogar durch Kohlensäure ließ sich die gesamte — veränderte und unverändert gebliebene — Substanz wieder abscheiden. Eine Abtrennung des die dunkle Färbung bedingenden Substanzanteiles gelang zufolge seiner minimalen Menge nicht, doch konnte Verküpbarkeit und alle von einem Thioindigo zu erwartenden Reaktionen festgestellt werden.

Wurde die Destillation in gleicher Weise, jedoch bei 160° ausgeführt, so ließen sich die in der ersten Vorlage kondensierenden Destillate, deren Mengen sich allerdings gegenüber denen des vorigen Versuches nur wenig vergrößert hatten, in Fraktionen zerlegen. Die niedriger siedenden, oft in Form feiner Kriställchen sich abscheidenden Anteile, welche die Hauptmenge bildeten, waren nicht zu einem Farbstoff oxydierbar und stellten möglicherweise zum Teil die den 2-Naphtholthioglykolsäuren entsprechenden Thiomethyläther dar. Die höchstsiedenden Anteile dagegen, deren Mengen jedoch nur minimal waren, ließen sich in alkalischer Lösung restlos zu einem Farbstoff oxydieren und waren somit die gesuchten Oxynaphtho-oxythiophene. Sie wurden nach vorliegendem Verfahren zwar nur in sehr geringer Menge, aber in Kristallen von großer Reinheit erhalten.

Es erwies sich schließlich als am zweckmäßigsten, eine Vordestillation der 2-Naphtholthioglykolsäuren bei noch höherer Temperatur, und zwar zwischen 180° und 220°, vorzugsweise bei 200° und einem Druck von 12 *mm* Quecksilbersäule vorzunehmen, um dann nach Verminderung des Drucks auf 10^{-3} *mm* Hg das nunmehr in reichlicherer Menge vorliegende Destillat in die früher erwähnten Anteile zu zerlegen. Die am höchsten siedende Fraktion, die sich sehr leicht dunkel verfärbte, wobei die verfärbten Anteile nicht mehr destillierbar waren, nahm beim Erkalten meist das Aussehen einer fettartigen, kristallinischen Masse von gelber Färbung an. Durch abermalige vorsichtige Hochvakuum-Destillation, die allerdings stets mit neuerlichen, beträchtlichen Substanzverlusten verbunden war, oder durch kurzes Digerieren mit wenig Alkohol ließ sich die Masse von weichen Bestandteilen befreien und in fester kristallisierter Form rein erhalten.

Das auf diese Weise z. B. aus der 2-Oxynaphthalin-7-thioglykolsäure dargestellte kristallisierte *7-Oxy-2, 1-naphtho-oxythiophen (XI)* schmolz bei 92° und gab bei der Analyse folgende Werte:

3·821 *mg* Sbst.: 9·412 *mg* CO_2, 1·322 *mg* H_2O.
$C_{12}H_8O_2S$. Ber.: C 66·63, H 3·73.
Gef.: „ 67·18, „ 3·87.

Erwähnt sei noch, daß die 2-Acetoxynaphthalin-thioglykolsäuren bei analoger Behandlung ein völlig gleichartiges Verhalten zeigten, nur waren die ebenfalls in sehr geringer Menge entstandenen Acetoxynaphtho-oxythiophene, die dunkelgelbe, ölige Verbindungen darstellten, in keinem Falle zur Kristallisation zu bringen.

F) Ringschlußversuche an 2-Naphthol-thioglykolsäuren mit Phosphorpentoxyd.

In inniger Mischung mit Phosphorpentoxyd erwärmt, veränderten sich die 2-Naphtholthioglykolsäuren bis zu ihrem Schmelzpunkt nicht, im Augen-

blick des Schmelzens reagierten sie dagegen sehr rasch, ohne jedoch ein Oxynaphtho-oxythiophen oder einen Thioindigo zu liefern, sondern unter Zersetzung und Verkohlung, wodurch die Anwendung eines Lösungs- bzw. Verteilungsmittels notwendig wurde. Trotzdem hierbei auf ein sorgfältiges Trocknen der Lösungsmittel geachtet wurde, war es nicht möglich, mit kleinen Phosphorpentoxydmengen nennenswerte Ausbeuten zu erzielen, indem diese, insbesondere bei Temperaturen um 100° rasch unwirksam wurden. Größere Mengen davon boten zwar eine entsprechende wirksame Oberfläche, bedingten jedoch eine steigende Adsorption von organischer Substanz an das Phosphorpentoxyd, die unweigerlich mit einer Oxydation derselben verbunden war, auch wenn in einer indifferenten Gasatmosphäre (Stickstoff, Wasserstoff und Kohlensäure wurden verwendet) gearbeitet wurde. Von den zahlreichen zur Ermittlung einer optimalen Arbeitsweise angestellten Versuchen sollen hier nur einige näher ausgeführt werden; sie zeigen vor allem den Einfluß des Lösungsmittels und leiten über zu einer als brauchbar erkannten Darstellungsweise der Oxynaphtho-oxythiophene.

1 *g* 2-Oxynaphthalin-6-thioglykolsäure und 10 *g* Phosphorpentoxyd wurden in 100 cm^3 Benzol unter lebhaftem Rühren vier Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch bald dunkel färbte. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Filtrieren der benzolischen sowie der wässerigen Schichte von einem unlöslichen Anteil, konnte letztere verworfen werden. Der abfiltrierte, in beiden Schichten unlösliche Festkörper konnte nach dem Lösen in Lauge durch aufeinanderfolgendes Fällen mit verdünnter Essigsäure und Salzsäure in etwas Thioindigo und beträchtliche Mengen unveränderter 2-Naphthol-6-thioglykolsäure zerlegt werden. Die benzolische Schichte gab nach dem Ausschütteln mit Bicarbonat- oder Ammoncarbonatlösung, zwecks Entfernung von Spuren 2-Naphthol-6-thioglykolsäure, beim Eindampfen im Vakuum eine geringe Menge eines grüngelben Öles, das in Benzin unlöslich, in Methylenchlorid, Chloroform, Eisessig, Alkohol u. dgl. löslich war, ohne aus Lösungen zu kristallisieren. Im Hochvakuum bei einer Luftbadtemperatur von 160° und einem Druck von 10^{-3} *mm* Hg destilliert, bildete es dagegen gelbe, bei 130—133° schmelzende Nadeln. Die Analysenwerte der erhaltenen Verbindung wiesen auf das Vorliegen eines *6-Oxy-2,1-naphtho-oxythiophens (VI)* hin.

4·135 *mg* Sbst.: 10·033 *mg* CO_2, 1·304 *mg* H_2O.
$C_{12}H_8O_2S$. Ber.: C 66·63, H 3·73.
Gef.: „ 66·17, „ 3·53.

Die Verbindung ließ sich in den später noch zu beschreibenden Bis-(6-oxy-2,1-naphthothiophenindigo) (VII) überführen.

Die Anwendung von Methylenchlorid oder Chloroform unter gleichen Bedingungen an Stelle von Benzol führte trotz des niedrigeren Siedepunktes ebenfalls zu einer weitgehenden, mit Oxydation verbundenen Adsorption von organischer Substanz an das Phosphorpentoxyd, wenn diese auch langsamer verlief. Es bildete sich jedoch zu Gunsten eines anderen, nicht zu einem Farbstoff oxydierbaren Produktes das Oxynaphtho-oxythiophen nur in verschwindender Menge.

Eine anfangs durch schnelles Rühren in feiner Verteilung gehaltene Mischung aus 1 *g* einer 2-Naphtholthioglykolsäure und 10 *g* Phosphorpentoxyd in 50 cm^3 Tetrachloräthan wurde ähnlich, wie unter *D)* beschrieben, im Verlaufe von vier bis viereinhalb Stunden bis 146° erhitzt, wobei sich das Phosphorpent-

oxyd nebst organischer Substanz in der gelbgefärbten Lösung zu einem Klumpen zusammenballte. Letzterer ergab nach üblicher Aufarbeitung etwas Thioindigo und 2-Naphtholthioglykolsäure, von welcher sich größere Mengen auch aus der gelben Tetrachloräthanlösung beim Erkalten ausschieden. Sie wurde filtriert und nach dem Ausschütteln mit wässerigem Bicarbonat der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei in allen Fällen das Kondensationsprodukt als fester Körper zurückblieb, der sich durch Lösen in Lauge und Wiederfällen mit 2/n-Essigsäure als Oxynaphtho-oxythiophen oder, wenn vorher 30 Minuten lang Luft durch die 60° warme alkalische Lösung geleitet wurde, als Thioindigo rein abscheiden ließ. Bloß im Falle des aus 2-Oxynaphthalin-8-thioglykolsäure gewonnenen Kondensationsproduktes war auch das Oxynaphtho-oxythiophen mit Wasserdampf flüchtig und konnte dabei, getrennt vom Tetrachloräthan, sogar in kristallisiertem Zustande aufgefangen werden. Die durchschnittliche Gesamtausbeute an Kondensationsprodukt als Thioindigo gerechnet betrug bei dieser Versuchsanordnung in allen Fällen etwa 20%.

Als beste Arbeitsweise erwies sich schließlich eine Abänderung des zuletzt beschriebenen Verfahrens in der Weise, daß das Phosphorpentoxyd durch Vermengen mit einer indifferenten Substanz am Zusammenbacken verhindert wurde, wodurch gleichzeitig seine wirksame Oberfläche vergrößert und damit die Möglichkeit erzielt wurde, mit viel geringerer Pentoxydmenge das Auslangen zu finden. Dadurch gingen wieder die durch Adsorption von organischer Substanz an das Phosphorpentoxyd bedingten Verluste auf ein Mindestmaß zurück. Als Trägersubstanz diente am besten feiner, ausgeglühter Quarzsand, dessen Gewicht, wie mehrfach erprobt wurde, zumindest das Eineinhalbfache vom Gewicht des Phosphorpentoxyds betragen mußte, wenn ein Zusammenballen bei höherer Temperatur sicher vermieden werden sollte. Andernfalls war stets eine Verminderung der Ausbeute zu gewärtigen, wie ein Versuch bewies, bei welchem das zwischendurch zusammengeballte Phosphorpentoxyd-Sandgemisch durch nachträgliches Verreiben mit weiteren Sandmengen wieder zerteilt wurde. Es konnten in diesem Falle nur 10% Oxynaphtho-oxythiophen und 30% Thioindigo gewonnen werden, der Rest war unveränderte 2-Naphtholthioglykolsäure. Man verfährt daher wie folgt:

3 *g* einer 2-Naphtholthioglykolsäure werden nebst 3 *g* eines Gemenges aus 1 Teil Phosphorpentoxyd mit 1·5 Teilen Sand in 90 cm^3 Tetrachloräthan unter schnellem Rühren in der schon unter *D)* ausgeführten Art erhitzt. Während sich bereits bei 90° die 2-Naphtholthioglykolsäure fast zur Gänze löst, tritt die Reaktion bei etwa 120° ein, erkenntlich an der Dunkelfärbung des festen Anteiles und der intensiven Gelbfärbung, die die Lösung annimmt. Nach beendigtem Erhitzen filtriert man heiß und arbeitet Filtrat und Rückstand gesondert auf. Letzterer kann entweder durch Auslaugen mit Wasser vom Phosphorpentoxyd befreit und nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° mit Pyridin extrahiert werden, wobei man den mit verdünnter Essigsäure ausfällbaren Thioindigo in meist etwa 10%iger Ausbeute aschefrei und rein erhält, oder man zieht sofort mit 2/n-Kalilauge aus, filtriert vom Sand ab und fällt aus dem Filtrat den Thioindigo mit Essigsäure aus. Mit Salzsäure lassen sich nach der Thioindigofällung meist nur geringe Mengen 2-Naphtholthioglykolsäure abscheiden.

Die gelbe Tetrachloräthanlösung wird nach dem Erkalten filtriert, falls sich daraus 2-Naphtholthioglykolsäure ausscheiden sollte, was aber fast nie ein-

tritt und auf eine unvollständige Umsetzung hinweisen würde. Nachdem sie gegebenenfalls noch mit wässeriger Bicarbonatlösung ausgeschüttelt worden ist, wird sie der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt als fester gelber Körper ein Ester aus 1 Molekel des entstandenen 2-Oxynaphtho-oxythiophens mit 1 Molekel der betreffenden 2-Naphtholthioglykolsäure. Diese Ester sind weder kristallisierbar, noch unzersetzt destillierbar; im Hochvakuum destilliert liefern sie neben Zersetzungsprodukten in schlechter Ausbeute die Oxynaphtho-oxythiophene und haben gleiche quantitative Zusammensetzung, jedoch höhere Schmelzpunkte wie diese. Die Oxynaphtho-oxythiophene können daraus, da die Ester sehr leicht verseifbar sind, in allen Fällen durch Lösen in Lauge unter möglichster Fernhaltung von Luftsauerstoff und rasches Wiederfällen mit 2/n-Essigsäure abgeschieden werden. Aus dem essigsauren Filtrat läßt sich durch Salzsäurefällung eine äquivalente Menge der jeweiligen 2-Naphtholthioglykolsäure wiedergewinnen. Die Reaktion verläuft bei sorgfältigem Arbeiten bis zu einer Umwandlung von 95% der angewendeten 2-Naphtholthioglykolsäure in Ester.

Die aus den Estern abgeschiedenen Oxynaphtho-oxythiophene wurden für Analysenzwecke noch im Hochvakuum (10^{-3} *mm* Hg, 150—160° Luftbadtemperatur) destilliert; der aus 2-Naphthol-8-thioglykolsäure erhaltene Ester ließ sich durch Wasserdampfbehandlung spalten, wobei das Oxynaphtho-oxythiophen vom Dampf mitgeführt und in reinster kristallisierter Form niedergeschlagen wurde. Im Destillationsrückstand verblieben dabei allerdings geringe Mengen ungespaltenen Esters infolge Zurückdrängung seiner Hydrolyse durch die anwachsenden Mengen 2-Naphtholthioglykolsäure.

Aus der 2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure konnte auf diese Weise neben einer rund 10%igen Ausbeute von an das Phosphorpentoxyd absorbiertem Thioindigo (II) das unter Verfärbung infolge Oxydation bei 102—105° schmelzende *6-Oxy-1, 2-naphtho-oxythiophen (I)* in etwa 35%iger Ausbeute erhalten werden. Nach der Reinigung im Hochvakuum gab es folgende Analysenwerte:

3·602 *mg* Sbst.: 8·822 *mg* CO_2, 1·272 *mg* H_2O.
$C_{12}H_8O_2S$. Ber.: C 66·63, H 3·73.
Gef.: „ 66·80, „ 3·95.

Analog bildete die 2-Oxynaphthalin-6-thioglykolsäure neben etwas Thioindigo VII in hoher Ausbeute einen Ester mit dem *6-Oxy-2, 1-naphtho-oxythiophen (VI)*, das nach seiner Isolierung und Reinigung bei 130—133° unter Dunkelfärbung schmelzende, gelbe Kristalle bildete. Es war identisch mit dem in benzolischer Lösung mittels Phosphorpentoxyd gewonnenen, bei der gleichen Temperatur schmelzenden Produkt, dessen Analyse bereits weiter oben angeführt worden ist.

Ebenso ließ sich aus 2-Oxynaphthalin-7-thioglykolsäure neben geringen Mengen des Thioindigos XII das bei 92° schmelzende *7-Oxy-2, 1-naphtho-oxythiophen (XI)*, dessen Analysenwerte bereits bei Beschreibung seiner erstmaligen Reingewinnung (unter *E*) mitgeteilt wurden, nach vorliegender Arbeitsweise in weit besserer Ausbeute gewinnen.

Die 2-Oxynaphthalin-8-thioglykolsäure schließlich lieferte neben einer rund 10%igen Ausbeute an Thioindigo XVII einen Ester mit dem bei 137—139° unter

Oxydationserscheinungen schmelzenden *7-Oxy-1, 2-naphtho-oxythiophen (XVI)* das aus dem Ester mittels Kalilauge und nachfolgender Essigsäurefällung in Ausbeuten von 35—40%, bei der Wasserdampfspaltung des Esters dagegen in etwa 30%iger Ausbeute, in letzterem Falle allerdings analysenrein und kristallisiert gewonnen wurde. Es gab bei der Analyse folgende Werte:

3·263 *mg* Sbst.: 7·987 *mg* CO_2, 1·120 *mg* H_2O.
$C_{12}H_8O_2S$. Ber.: C 66·63, H 3·73.
Gef.: „ 66·76, „ 3·84.

G) Bildung der Thioindigos.

Diese entstehen je nach dem angewendeten Ringschlußverfahren in wechselnder Ausbeute neben den Oxynaphtho-oxythiophenen. Aus diesen sowie aus ihren Estern mit den 2-Naphtholthioglykolsäuren erhält man sie durch Lösen dieser Substanzen in 2/n-Kalilauge und Durchleiten eines Luftstromes durch die auf 60° erwärmte Lösung während 30 Minuten. Es bilden sich dabei quantitativ die intensiv gefärbten, löslichen Alkalisalze. Durch Ansäuern mit 2/n-Essigsäure läßt sich ohne Mitfällung anderer organischer Substanzen der unlösliche Thioindigo abscheiden. Für Analysenzwecke empfiehlt sich ein mehrmaliges Lösen der mit Salzsäure gründlich ausgewaschenen Farbstoffe in Pyridin und Wiederfällen mit 2/n-Essigsäure, um sie von einem meist 1% betragenden Gehalt an anorganischen Stoffen gänzlich zu befreien oder die Oxydation mit Luftsauerstoff, ausgehend von reinsten Oxynaphtho-oxythiophenen, in 60° warmer Pyridinlösung vorzunehmen.

Die Anwendung von Kaliumferricyanid zur Oxydation der Oxynaphtho-oxythiophene führte zu eisenhaltigen Farbstoffen, während Wasserstoffsuperoxyd die Verbindungen durch weitgehende Oxydation zerstörte, ohne auch nur die intermediäre Bildung von Thioindigo erkennen zu lassen.

Der ausgehend von 2-Naphthol-5-thioglykolsäure bzw. aus der Verbindung I erhaltene *Bis-(6-oxy-1, 2-naphthothiophenindigo) II* löste sich in Lauge mit braunvioletter Farbe, in festem Zustande war er schwarzbraun. Wie die folgenden isomeren Verbindungen besaß er keinen Schmelzpunkt. Eine Schwefelbestimmung des rein dargestellten Farbstoffes II ergab folgenden Wert:

3·508 *mg* Sbst.: 3·780 *mg* $BaSO_4$.
$C_{24}H_{12}O_4S_2$. Ber.: S 14·97.
Gef.: „ 14·80.

Der 2-Naphthol-6-thioglykolsäure bzw. dem 6-Oxy-2, 1-naphtho-oxythiophen VI entspricht der in Alkalilauge mit olivgrüner Farbe lösliche *Bis-(6-oxy-2, 1-naphthothiophenindigo) VII.* Mit Essigsäure ausgefällt bildete er einen rot- bis braunvioletten Niederschlag und gab im Reinzustande bei der Analyse folgenden S-Wert:

5·211 *mg* Sbst.: 5·862 *mg* $BaSO_4$.
$C_{24}H_{12}O_4S_2$. Ber.: S 14·97.
Gef.: „ 15·45.

Ein ausgehend von 2-Naphthol-7-thioglykolsäure ebenso gewonnener lilabrauner Farbstoff löste sich in Lauge mit grünblauer Farbe und gab nach der

Reinigung und Trocknung bei der Analyse einen Schwefelwert, der auf das Vorliegen eines *Bis-(7-oxy-2, 1-naphthothiophenindigos)* von der Formel XII hinwies.

4·866 *mg* Sbst.: 5·142 *mg* $BaSO_4$.
$C_{24}H_{12}O_4S_2$. Ber.: S 14·97.
Gef.: „ 14·51.

Aus der 2-Naphthol-8-thioglykolsäure endlich entstand über die Verbindung XVI der graubraune, in alkalischer Lösung dunkelbraune *Bis-(7-oxy-1, 2-naphthothiophenindigo) XVII,* dessen Analyse einen entsprechenden Schwefelwert lieferte.

5·050 *mg* Sbst.: 5·412 *mg* $BaSO_4$.
$C_{24}H_{12}O_4S_2$. Ber.: S 14·97.
Gef.: „ 14·72.

H) Färberisches Verhalten der Thioindigos.

Sämtliche Farbstoffe ließen sich bei einiger Vorsicht mittels Lauge und Natriumhydrosulfit verküpen, wobei jedoch ein Überschuß an Hydrosulfit die Verbindungen leicht zerstörte. Aus einem auf 10 cm^3 verdünnten Bade aus 0·015 *g* Farbstoff, 0·025 *g* Hydrosulfit und 0·3 cm^3 einer 4·5%igen Natronlauge wurde mangels ausreichender Substantivität der Farbstoffe 1 *g* Baumwolle trotz Zugabe von 0·3 bis 0·5 *g* Glaubersalz nur ganz schwach in matten Tönen angefärbt.

Ähnliches war beim Erwärmen der Baumwolle mit den durch eine gewichtsgleiche Menge Schwefelnatrium in Lösung gebrachten Farbstoffen der Fall, wobei Glaubersalz ebenfalls kein Erschöpfen der Färbebäder bewirkte. Eine Reduktion der Farbstoffe durch das Schwefelnatrium fand dabei nicht statt, es resultierten auswaschbare, helle Färbungen, die hinsichtlich Tiefe lediglich dem in der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge enthaltenen Farbstoffquantum entsprachen und die charakteristische Färbung der Alkalisalze der Thioindigos zeigten.

1 *g* Thioindigo wurde ferner in 10 cm^3 2/n-Kalilauge durch gelindes Erwärmen gelöst und nach dem Verdünnen mit 40 cm^3 Wasser Baumwollgewebe einige Minuten darin behandelt. Nach dem Abpressen des Gewebes zwischen Gummiwalzen, das so lange erfolgte, bis sein Naßgewicht eben das Doppelte des Trockengewichtes betrug, wurde getrocknet. Die mit Wasser noch auswaschbaren, genau 2% Farbstoff enthaltenden Baumwollstücke zeigten die Farbnuancen der Alkalisalze (siehe Tabelle) und gaben beim Eintauchen in verdünnte Säure unter Farbumschlag die wasserechten Färbungen der Thioindigos, die sich dabei in und auf der Faser unlöslich abschieden. Statt dessen konnten die mit den Alkalisalzen der Thioindigos imprägnierten, getrockneten Baumwollstücke auch in Lösungen diazotierter Basen entwickelt werden, wobei beispielsweise mit Diazo-p-nitranilin, Echtrotsalz RC oder Variaminblausalz BA sehr satte Ausfärbungen nach Art der Eisfarbstoffe, von den in der Tabelle angegebenen Farbtönen erhalten wurden. Sie waren zwar wasser- und waschecht, zeigten jedoch ebenso wie die Ausfärbungen der ungekuppelten Thioindigos eine auffallend geringe Lichtechtheit, indem sie sich schon nach wenigen Tagen an der Sonne veränderten. Am lichtechtesten waren noch die mit Variaminblausalz BA erzeugten Azofarbstoffe.

Tabelle der auf Baumwolle erhaltenen Farbtöne.

Art der Färbung oder Imprägnierung	Thioindigo			
	II	VII	XII	XVII
Alkalische Klotzung mit 2 % Thioindigo	violettbraun	grünolive	blaugrün bis graugrün	olive
Thioindigo (2 %) nach dem Absäuern	hellrotbraun bis blaßlila	hellockergelb	hellgrau-braun	graubraun
Eisfarbstoff mit Diazo-p-nitranilin	bräunlichrot (satt)	bräunlichrot (satt)	hellrotbraun (matt)	rotbraun (matt)
Eisfarbstoff mit Echtrotsalz RC	blaurot (satt)	blaurot (satt)	mattrot	matt braun-violett
Eisfarbstoff mit Variaminblausalz BA	braunviolett (satt)	braunviolett (satt)	dunkelbraun (satt)	olivebraun

Über ein Vorkommen von Adonit

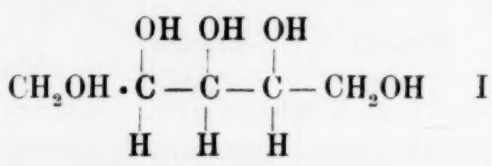
Von

F. Wessely und Shiuh Wang

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut Wien.

(Eingegangen am 12. 7. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 10. 11. 1938)

Von den Pentiten wurde, soweit aus der Literatur zu entnehmen, der Adonit I bisher nur in Adonis vernalis aufgefunden[1].



I

Im Laufe einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über die Inhaltstoffe einer in China gegen Schwarzwasserfieber und Malaria verwendeten Droge Chei-Hou (Wurzel von Bupleurum falcatum) sind wir diesem Pentit wieder begegnet.

3 *kg* der fein gepulverten Wurzel wurden mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Ätherlösung aus der sich Kristalle ausgeschieden hatten, wurde samt diesen mit Wasser durchgeschüttelt. Nach der Behandlung der wässerigen Schicht mit Tierkohle in der Wärme wurde das wasserklare Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. Die zurückgebliebenen Kristalle schmolzen nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aceton in reinem Zustand bei 104°, nachdem ab 101° Sintern zu beachten war. Ausbeute 2·2 *g*.

3·996 *mg* Sbst.: 5·795 *mg* CO_2, 2·955 *mg* H_2O.

$C_5H_{12}O_5$. Ber.: C 39·4, H 7·9.

Gef.: „ 39·55, „ 8·27.

Die Substanz zeigte sowohl in Wasser als auch in Boraxlösung keine optische Aktivität.

Mit Adonit (Kahlbaum) gemischt trat keine Depression des Schmp. ein.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Tritylverbindung hergestellt:

0·1 *g* der Substanz wurden mit 2 Mol Tritylchlorid und 1 cm^3 abs. Pyridin 6 Stunden am Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen in Eis schied sich eine geringe Menge von Kristallen ab, von welchen abfiltriert wurde. Nach dem Eingießen in Eiswasser wurde die ölig ausgefallene Substanz in einem Äther-Benzolgemisch aufgenommen und dieses 4mal mit Wasser gewaschen. Der nach dem Abdampfen der Lösungsmittel verbleibende Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Äther und zeigte nach dem Umlösen einen Schmp. von 158°, ab 154° Sintern. Mit der auf dem gleichen Weg hergestellten Di-Tritylverbindung von Adonit (Kahlbaum) trat keine Erniedrigung des Schmp. ein.

[1] Merck Ar. **231** (1893) 129. E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** (1893) 633.

Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen. V

Von

A. KAILAN und O. ALBERT

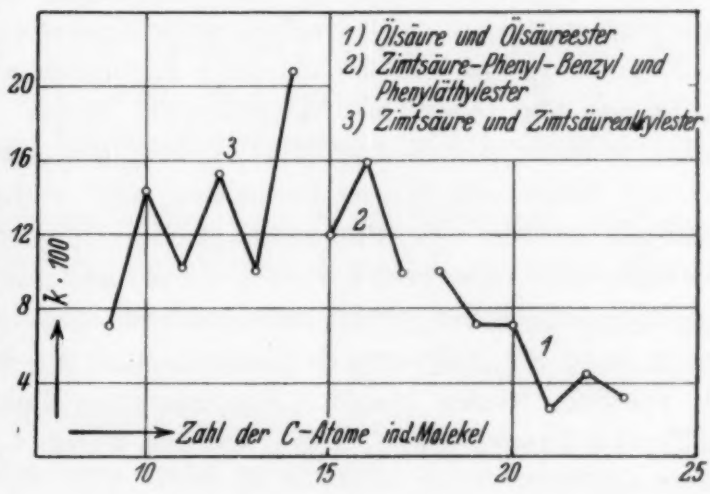
Laboratorium für chemische Technologie des I. chemischen Laboratoriums der Universität Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 7. 7. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 10. 11. 1938)

In Fortsetzung der seit einer Reihe von Jahren[1] ausgeführten Versuche über die Anlagerungsgeschwindigkeit von Wasserstoff an Äthylen-Doppelbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren werden die nachstehend mitgeteilten Ergebnisse erhalten[2].

Dabei wurde die in der Arbeit des einen von uns mit F. HARTEL benutzte und beschriebene Apparatur verwendet. Auch die Ausführung der Hydrierungen und Messungen geschah in der dort beschriebenen Weise, soweit nachstehend nichts anderes angegeben wird.



Der Katalysator (meist 0·5—0·7 *g*) wurde mit der zu hydrierenden Substanz (durchwegs 10 *g*) bei 760 *mm* Druck und 180° in einer 200 cm^3 fassenden Birne aus Jenaer Glas mit einer 200 Touren je Minute machenden Schüttelmaschine mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierungsgeschwindigkeit wurde durch Messung der Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten ermittelt.

---

[1] Mh. Chem. **58** (1931) 307—368 (mit H. C. HARDT); **59** (1932) 16—43 (mit J. KOHBERGER); **62** (1933) 90—100 (mit O. HUBER); **70** (1937) 329—373 (mit F. HARTEL); bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **140** (1931) 307—368, 444—471; **141** (1932) 852—862; **146** (1937) 329—373.

[2] Die diesbezüglichen Versuche sind durchwegs von Herrn O. ALBERT ausgeführt worden.

Der Katalysator wurde aus von TH. SCHUCHARDT bezogenem Nickelformiat, durch so langes Erhitzen im Wasserstoffstrom in einem elektrischen Ofen auf 350° hergestellt, bis es vollständig zum metallischen Nickel reduziert war. Es wurde der mit einer Bleiacetat- und einer Kaliumpermanganatlösung gereinigte und mit Chlorcalcium getrocknete Bombenwasserstoff verwendet.

Von den bei den nachstehenden Versuchen verwendeten Substanzen wurden von der Heilmittelstelle bezogen: Öl- ($Sdp._{15}$ 233°), Zimt- (Schmp. 133°), Nonylsäure ($Sdp._{760}$ 253°), Nonylsaures Methyl ($Sdp._{756}$ 213°), Äthyl ($Sdp._{757}$ 217°), zimtsaures Benzyl (Schmp. 50°).

Von KAHLBAUM wurden bezogen: Zimtsaures Methyl ($Sdp._{760}$ 260°), Äthyl ($Sdp._{755}$ 271°).

Nach der von KOHBERGER[3] angegebenen Methode wurden hergestellt: Ölsaures Methyl ($Sdp._{11}$ 205°), Äthyl ($Sdp._{11}$ 230°), n-Propyl ($Sdp._{11}$ 228°), n-Butyl ($Sdp._{15}$ 224°), i-Amyl ($Sdp._{15}$ 238°), Nonylsaures n-Propyl ($Sdp._{11}$ 111°) wurden durch Veresterung mit Chlorwasserstoff als Katalysator gewonnen, zimtsaures n-Propyl ($Sdp._{750}$ 279°), n-Butyl ($Sdp._{12}$ 169°), i-Amyl ($Sdp._{13}$ 183°) und n-Hexyl ($Sdp._{12}$ 194°) wurden durch mehrstündiges Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in das erhitzte Säurealkoholgemisch erhalten.

Die Nonylensäure ($Sdp._{20}$ 173°) wurde nach HARDING und WEITZMANN[4] hergestellt:

100 *g* Malonsäure werden in 160 *g* Pyridin gelöst, darauf wird stark geschüttelt und nicht über 40° erwärmt. Nach völliger Auflösung werden 100 *g* Önanthol zugegeben, wobei sofort weiße Kristalle auszufallen beginnen. Man läßt 36 Stunden stehen und erhitzt dann 2 Stunden auf dem Wasserbade, gießt dann in Wasser und säuert mit Salzsäure an, wobei sich die Säure als Öl über der wäßrigen Schicht abscheidet. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung öfters mit Wasser gewaschen und schließlich wird mit Sodalösung geschüttelt, letztere vom Äther getrennt und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Säure als Öl abscheidet, das abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet wird. Bei längerem Stehen über Calciumchlorid scheidet sich eine talgartige Substanz, anscheinend ein Polymeres der Nonylensäure ab, das sich aber bei der Destillation im Vakuum wieder spaltet. Nonylensaures Methyl ($Sdp._{21}$ 115°), Äthyl ($Sdp._{20}$ 130°) und Propyl ($Sdp._{24}$ 150°) wurden durch Veresterung mit Chlorwasserstoff gewonnen.

Zur Herstellung von zimtsaurem Phenyl (Schmp. 73°) wurden je 1 Mol Zimtsäure und Phenol mit etwas Xylol angeteigt, dann $^1/_2$ Mol Phosphoroxychlorid dazu gegeben und auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine HCl-Entwicklung mehr auftrat. Darauf wurde das Xylol mit Wasserdampf übergetrieben, und der Rückstand unter ständigem Umschütteln mit Sodalösung gewaschen. Ist alles neutralisiert, so fällt der Ester in fester Form aus. Er wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

In ähnlicher Weise wurden zimtsaures o-Kresyl (Schmp. 84°), m-Kresyl (Schmp. 64°), p-Kresyl (Schmp. 99°), o-Chlorphenyl (Schmp. 84°), m-Chlorphenyl

---

[3] L. c.

[4] J. chem. Soc. London **97**, 301.

(Schmp. 65°) und p-Chlorphenyl (Schmp. 102°) hergestellt, während zimtsaures Phenyläthyl (Schmp. 51°) durch Veresterung mit Schwefelsäure als Katalysator gewonnen wurde.

Da es unmöglich ist, immer einen Katalysator von derselben Wirksamkeit herzustellen, wurde mit jedem neuen Katalysator immer wieder die Hydrierungsgeschwindigkeit der Ölsäure gemessen und die monomolekularen Konstanten auf den Wert k $1000 \cdot 10^{-5}$ (für Minuten und BRIGGSche Logarithmen) für Ölsäure bezogen. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Verbindungen sind also durchwegs untereinander vergleichbar. So findet man die nachstehenden reduzierten Mittelwerte der Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten (k_m), eingeklammert daneben stehen die von HARTEL (l. c.) bei den Ölsäureestern gleichfalls mit Nickel (aus Formiat) ohne Trägersubstanz, bei den Zimtsäureestern aber mit Nickel auf Kieselgur als Katalysator gefundenen und gleichfalls auf $k_m = 1000 \cdot 10^{-5}$ für Ölsäure reduzierten Werte: Ölsäure 1000 (1000), ölsaures Methyl 725 (774), Äthyl 715 (856), n-Propyl 260 (326), n-Butyl 450 (458), i-Amyl 320 (354), Zimtsäure 719 (877), zimtsaures Methyl 1450 (2840), Äthyl 1020 (715), n-Propyl 1540 (2880), n-Butyl 1000 (2400), i-Amyl 2090 (4240), Phenyl 1200 (1560), Benzyl 1600 (1940), Phenyläthyl 1000, o-Kresyl 2590, m-Kresyl 853, p-Kresyl 2190, o-Chlorphenyl 1325, m-Chlorphenyl 917, p-Chlorphenyl 2400, Nonylensäure 1300, Nervonsäure 2710.

Die Geschwindigkeitskonstanten von Verbindungen mit gerader Kohlenstoffanzahl sind in der Reihe der Ölsäure- und Zimtsäureester, wie schon HARTEL beobachtet hatte, höher als die ihrer beiden Nachbarn mit ungerader. Die diesbezüglichen Kurven zeigen also einen Zickzackverlauf.

Bei den Ölsäureestern, wo wie erwähnt, hier ebenso wie von HARTEL ein aus Nickelformiat hergestellter Katalysator ohne Trägersubstanz verwendet wurde, sind die Unterschiede der auf den gleichen Wert für Ölsäure bezogenen Konstanten nicht beträchtlich, immerhin fällt es auf, daß HARTEL stets etwa höhere relative Werte findet.

Bei den Zimtsäureestern dagegen, wo HARTEL einen Nickelkieselgurkatalysator, ALBERT dagegen einen analog wie bei den Ölsäureestern bereiteten Katalysator verwendete, sind die HARTELschen Werte mit Ausnahme jenes für das zimtsaure Äthyl meist wesentlich — bei jenen für das zimtsaure Butyl und Isoamyl

sogar mehr als zweimal höher. Es ist somit das Verhältnis der Hydrierungsgeschwindigkeiten der Ölsäure zu jener der Zimtsäureester davon abhängig, ob der Nickelkatalysator mit oder ohne Trägersubstanz zur Anwendung gelangt und scheint sich im letzteren Falle zu Gunsten der Zimtsäureester zu verschieben, soweit man überhaupt bei der großen Unsicherheit dieser Werte Schlüsse ziehen kann.

Das Vorhandensein eines Benzolkerns wirkt bei gleicher C-Atomzahl verzögernd, wie der Vergleich der Konstante der Zimtsäure ($71 \cdot 10^{-4}$) mit jener der Nonylensäure ($130 \cdot 10^{-4}$) zeigt.

Sowohl in der Reihe der o-, m-, p-Kresyl- als auch der o-, m-, p-Chlorphenylester der Zimtsäure hat die Metaverbindung die geringste Hydrierungsgeschwindigkeit. Eine „sterische" Hinderung kommt also hier jedenfalls nicht in Betracht: Der Eintritt von Cl und OH in Meta-Stellung verzögert somit hier, während er in Ortho- und Parastellung beschleunigt.

Mit Rücksicht auf den erwähnten Zickzackverlauf hat der eine von uns (K.) den andern veranlaßt, auch noch die Viskositäten und die Oberflächenspannungen der hier hydrierten Substanzen bei 180° zu messen[5], um einen etwaigen Zusammenhang dieser physikalischen Konstanten mit den Koeffizienten der Hydrierungsgeschwindigkeit zu entdecken. Es konnte aber keinerlei Zusammenhang gefunden werden, denn in den vier diesbezüglich untersuchten Esterreihen nehmen auch bei 100° und 180° mit steigendem Molekulargewicht die Viskositäten stetig zu, die Oberflächenspannungen stetig ab.

Dagegen zeigen die spezifischen Dispersionsexaltationen (e) der Zimtsäureester, wenn man sie als Funktionen der Kohlenstoffatomzahl der Ester in ein Koordinatensystem einträgt, zickzackförmig verlaufende Kurven ähnlich wie dies bei den Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten der Fall ist, nur daß die Ester mit gerader Kohlenstoffatomzahl nicht größere, sondern kleinere spezifische Dispersionsexaltationen als ihre beiden benachbarten Ester mit ungerader haben.

Es weisen somit die Zimtsäureester mit verhältnismäßig kleiner spezifischer Dispersionsexaltation eine verhältnismäßig große Hydrierungsgeschwindigkeit auf und umgekehrt die mit großen Werten für erstere kleine für letztere.

[5] Über diese Messungen zusammen mit solchen über die Dichten bei 180° und die Brechungsexponenten bei 20° wird Herr Albert demnächst an anderer Stelle berichten.

Der Einfluß der Verlängerung der Kohlenstoffatomkette bei den Säuren läßt sich aus dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht klar erkennen, denn die Hydrierungsgeschwindigkeitskonstante der Nonylensäure ist etwas größer als die der Ölsäure, die der Nervonsäure $CH_3(CH_2)_7CH{:}CH(CH_2)_{13}COOH$, also einer Verbindung mit 24 C-Atomen ist dagegen wesentlich größer als die der Nonylensäure.

Versuchsreihen.

Es bezeichnen t die Zeit in Minuten, a bzw. $a-x$ die cm^3 Wasserstoff die zu Beginn der Hydrierung bzw. zur Zeit t unter den gegebenen Versuchsbedingungen, d. h. bei der jeweiligen Raumtemperatur und 760 *mm* Druck, aufgenommen werden können, Kat. das Gewicht des verwendeten Katalysators mit dessen Nummer als Index in Gramm, k die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, Briggsche Logarithmen und Zeit in Minuten berechnete Konstante, wobei für den Anfangswert a der der ersten Zeitablesung vorangehende Wert einzusetzen ist, k_m den aus den Einzelwerten der k unter Berücksichtigung ihres proportional $(t\,(a-x))^2$ gesetzten Gewichtes berechneten Mittelwert.

In den auszugsweise[6] mitgeteilten Versuchsreihen sind unter $a-x$ die noch addierbaren cm^3 Wasserstoff für die Bestimmung, von der ab gerechnet wurde (α), sowie für die erste (β) und letzte (γ) Bestimmung angegeben, unter t ist die Dauer der betreffenden Versuchsreihe in Minuten angeführt, wobei nach je 5 Minuten abgelesen wurde. Unter G ist der Gang der Koeffizienten angegeben, unter k der höchste und der niedrigste Wert in der Reihenfolge, in der sie gefunden worden sind.

Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

Nr. 21. Zimtsäure-Methylester.

$a=1453$ $Kat_5=0{\cdot}5$ $k_m\cdot10^5=1235$

$a-x$	t	$k\cdot10^5$
1423		
1223	5	1300
1060	10	1290
920	15	1265
800	20	1250
700	25	1235
611	30	1225
533	35	1225
462	40	1230

Nr. 25. Zimtsäure-i-Amylester.

$a=1082$ $Kat_5=0{\cdot}5$ $k_m\cdot10^5=1790$

$a-x$	t	$k\cdot10^5$
1033		
893	5	1280
738	10	1460
593	15	1605
460	20	1760
355	25	1856
255	30	2030
161	35	2300
90	40	2650
41	45	3110

[6] In den diesbezüglichen Versuchsreihen der Arbeit von Kailan und Hartel l. c. S. 366—372 sind die Zahlen in den Rubriken α und β mit einander verwechselt worden; unter α müssen natürlich stets die höheren Zahlen stehen. Die k bedeuten ebenso wie hier die höchsten und niedrigsten Koeffizienten in der Reihenfolge, in der sie gefunden worden sind.

Nr. 28. Zimtsäure-Phenyläthylester.
$a = 940$ $Kat_5 = 0{\cdot}5$ $k_m \cdot 10^5 = 855$

$a-x$	t	$k \cdot 10^5$
920		
840	5	800
769	10	800
710	15	740
651	20	755
560	25	867
497	30	885
440	35	915
381	40	962
342	45	955
−10	∞	

Nr. 29. Zimtsäure-p-Cl-Phenylester.
$a = 917$ $Kat_5 = 0{\cdot}5$ $k_m \cdot 10^5 = 2025$

$a-x$	t	$k \cdot 10^5$
900		
730	5	1840
587	10	1830
464	15	1920
355	20	2025
260	25	2160
178	30	2240
100	35	2700
−5	∞	

Nr. 30. Zimtsäure-o-Cl-Phenylester.
$a = 917$ $Kat_5 = 0{\cdot}5$ $k_m \cdot 10^5 = 1128$

$a-x$	t	$k \cdot 10^5$
902		
802	5	1040
702	10	1100
631	15	1035
555	20	1055
486	25	1072
422	30	1100
362	35	1132
307	40	1170
252	45	1225
202	50	1300

Nr. 31. Zimtsäure-m-Cl-Phenylester.
$a = 917$ $Kat_5 = 0{\cdot}5$ $k_m \cdot 10^5 = 782$

$a-x$	t	$k \cdot 10^5$
890		
830	5	620
768	10	640
700	15	700
639	20	720
579	25	750
530	30	752
480	35	765
437	40	772
389	45	803
355	50	800
320	55	808
282	60	832
250	65	847

Nr. 32. Zimtsäure-o-Kresylester.
$a = 1005$ $Kat_5 = 0{\cdot}5$ $k_m \cdot 10^5 = 2210$

$a-x$	t	$k \cdot 10_5$
980		
780	5	2000
625	10	1960
487	15	2022
363	20	2150
255	25	2342
158	30	2640
80	35	3010

Nr. 33. Zimtsäure-m-Kresylester.
$a = 1005$ $Kat_5 = 0{\cdot}5$ $k_m \cdot 10^5 = 724$

$a-x$	t	$k \cdot 10^5$
970		
897	5	680
820	10	730
761	15	700
698	20	725
642	25	720
590	30	720
542	35	722
496	40	724
450	45	742
412	50	744
377	55	748
345	60	748

Nr. 34. Zimtsäure-p-Kresylester.

$a = 1005$ $Kat_g = 0{\cdot}5$ $k_m \cdot 10^5 = 1865$

$a-x$	t	$k \cdot 10^5$
972		
809	5	1600
662	10	1670
528	15	1765
430	20	1765
322	25	1932
230	30	2009
157	35	2260
92	40	2550
−12	∞	

Nr. 35. Nonylensäure.

$a = 1510$ $Kat_g = 0{\cdot}5$ $k_m \cdot 10^5 = 1105$

$a-x$	t	$k \cdot 10^5$
1450		
1230	5	1300
1090	10	1240
971	15	1160
861	20	1140
760	25	1130
678	30	1103
600	35	1095
537	40	1078
478	45	1072
420	50	1078

Nr. 42. Nervonsäure.

$a = 648$ $Kat_g = 0{\cdot}5$ $k_m \cdot 10^5 = 1395$

$a-x$	t	$k \cdot 10^5$
625		
535	5	1380
465	10	1300
393	15	1350
334	20	1370
290	25	1333
240	30	1390
205	35	1400
166	40	1440
136	45	1480
104	50	1550
83	55	1590

Zusammenfassung.

Es werden die Hydrierungsgeschwindigkeiten mit 5—7% Nickel als Katalysator, hergestellt durch Reduktion von Nickelformiat im Wasserstoffstrom bei 350°, von Öl- und Zimtsäure und ihren Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und n-Amyl-Estern sowie von zimtsaurem Phenyl-, Benzyl-, Phenyläthyl, o-, m- und p-Kresyl. o-, m- und p Chlorphenyl und schließlich von Nonylen- und Nervonsäure bei 180° gemessen und die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k) berechnet. Letztere stimmen bei der Ölsäure und ihren Estern innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit mit den von HARTEL mit einem auf gleiche Weise bereiteten Katalysator gefundenen überein. Bei der Zimtsäure und ihren Estern werden aber — außer beim Äthylester — durchwegs meist beträchtlich niedrigere Werte gefunden — und zwar selbst

Auszugsweise mit-

Vers. Nr.	Kat. Nr.	Substanz	g-Kat.	*t*	*a*
1	1	Ölsäure	0·5	60	843
2	2	Ölsäure	0·7	55	843
3	2	Ölsäure	0·7	80	847
4	2	Ölsäure	0·5	80	843
5	2	Ölsäure	0·5	75	853
6	2	Ölsäure	0·5	45	843
7	2	Ölsaures Äthyl	0·7	65	796
8	3	Ölsäure	0·7	70	843
9	3	Ölsäure	0·7	60	843
10	3	Ölsaures Methyl	0·7	60	796
11	3	Ölsaures Äthyl	0·7	70	760
12	4	Ölsäure	0·7	60	843
13	4	Ölsaures n-Propyl	0·7	55	727
14	4	Ölsaures n-Butyl	0·7	70	695
16	4	Ölsäure	0·7	60	843
17	4	Ölsaures n-Propyl	0·7	50	727
18	5	Ölsäure	0·7	60	843
19	5	Ölsäure	0·5	60	843
20	5	Zimtsäure	0·5	60	1648
22	5	Zimtsaures Äthyl	0·5	70	1338
23	5	Zimtsaures n-Propyl	0·5	55	1240
24	5	Zimtsaures n-Butyl	0·5	80	1155
26	5	Zimtsaures Phenyl	0·5	50	1080
27	5	Zimtsaures n-Benzyl	0·5	50	1023
36	5	Zimtsaures i-Amyl	0·5	45	1082
37	5	Zimtsaures n-Butyl	0·5	80	1155
38	5	Zimtsaures Äthyl	0·5	75	1338
39	5	Ölsäure	0·5	75	853
40	5	Ölsäure	0·5	70	843
41	6	Ölsäure	0·5	55	843
43	6	Nervonsäure	0·5	40	648
44	6	Nervonsäure	0·5	55	648
45	6	Nervonsäure	0·7	65	650

geteilte Versuchsreihen.

$a-x$			$k \cdot 10^5$		$k_m \cdot 10^5$	G
α	β	γ				
806	763	468	464	394	400	fallend
743	651	187	1176	1109	1113	fallend
799	716	104	984	1106	1092	steigend
767	691	98	906	1125	1000	steigend
819	728	101	1031	1210	1065	steigend
776	698	274	906	1005	1000	normal
717	659	224	772	755	762	fallend
778	696	161	984	977	893	normal
771	686	207	1020	860	905	normal
774	718	312	667	616	647	0
733	678	241	610	690	640	normal
806	741	296	760	650	690	normal
690	680	557	190	171	179	fallend
668	641	411	340	300	310	fallend
804	741	301	720	712	690	normal
700	685	565	200	186	191	fallend
759	688	232	860	857	858	normal
784	716	221	916	800	853	fallend
1500	1390	663	680	593	605	fallend
1261	1154	232	760	1005	870	steigend
1126	976	199	1260	1365	1310	schw. steigend
1125	1028	238	780	888	853	0
1070	950	311	1015	1090	1060	0
980	840	182	1340	1460	1365	steigend
997	860	33	1280	3290	1760	steigend
1123	1023	264	800	786	822	normal
1251	1141	243	800	950	857	steigend
798	728	184	800	925	810	normal
833	755	209	840	857	850	normal
825	765	475	640	435	513	fallend
551	460	112	1560	1605	1585	steigend
574	501	99	1240	1390	1300	steigend
569	504	98	1080	1175	1080	steigend

dann, wenn man in beiden Fällen auf den gleichen Ölsäurewert reduziert — als HARTEL mit Nickel auf Kieselgur beobachtet hatte. Es ist somit das Verhältnis der *k* der Zimtsäureester zu dem *k* der Ölsäure, davon abhängig, ob der Nickelkatalysator mit oder ohne Träger angewendet wird.

Trägt man die Werte der *k* und die Zahl der Kohlenstoffatome der zu hydrierenden Substanzen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man einen zickzackförmigen Kurvenverlauf, wie schon HARTEL beobachtet hat, dergestalt, daß die Verbindungen mit gerader Kohlenstoffatomzahl stets höhere *k* haben als ihre beiden Nachbarn mit ungerader. Bei gleicher Kohlenstoffatomzahl wird die aromatische Verbindung mit Seitenkette langsamer hydriert als die aliphatische, denn das *k* der Zimtsäure ist kleiner als das der Nonylensäure.

Bei den Phenyl- bzw. Toluylestern der Zimtsäure verzögert der Eintritt von Chlor und Hydroxyl in Metastellung, während er in Ortho- und Parastellung beschleunigt.

Die Zimtsäureester mit verhältnismäßig kleiner spezifischer Dispersionsexaltation haben eine verhältnismäßig große Hydrierungsgeschwindigkeit.

Über die Cumarine der Droge Semen Angelicae

(XL. Mitteilung über natürliche Cumarine)

Von

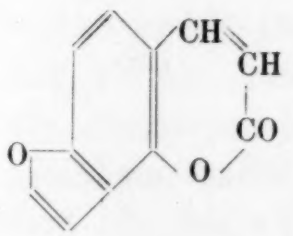
E. Späth und F. Vierhapper

wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

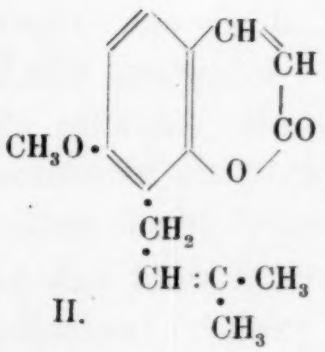
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingegangen am 20. 7. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 27. 10. 1938)

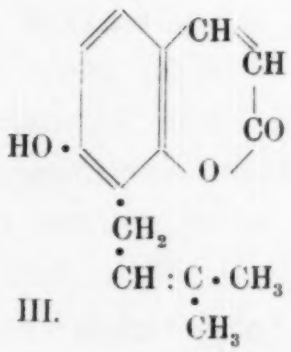
Im Rhizom der Engelwurz (Angelica archangelica L.) konnten bisher drei Cumarine, das Angelicin (I), das Osthol (II) und das phenolische Osthenol (III), aufgefunden werden, während die Früchte dieser Pflanze, als Droge „Semen Angelicae" genannt, bisher noch nicht auf ihren Gehalt an Cumarinen untersucht worden sind. Eine Bearbeitung dieses Materials schien uns umso lohnender, da wir bereits gefunden hatten, daß Rhizom und Früchte ein und derselben Cumarinpflanze durchaus verschiedene Cumarine enthalten können. Als Beispiel dafür mag die Umbellifere Heracleum sphondylium L. (Bärenklau) angeführt sein, deren Früchte Bergapten (VIII) enthalten, während im Rhizom bisher Bergapten überhaupt nicht, dafür aber Pimpinellin, Isopimpinellin, Isobergapten, Sphondin und Sphondylin aufgefunden worden sind.



I.



II.

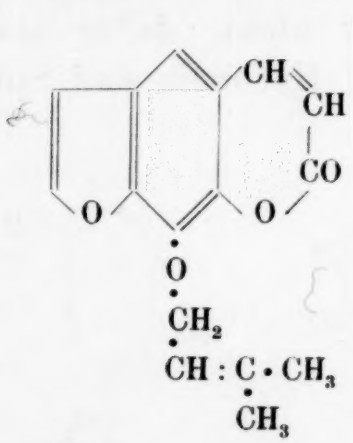


III.

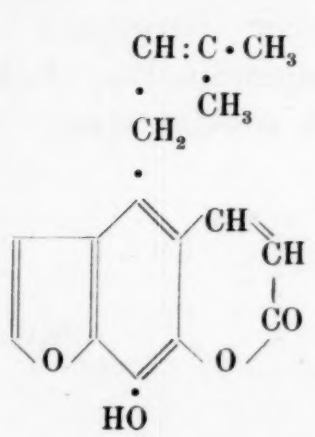
In der vorliegenden Arbeit haben wir gezeigt, daß in Semen Angelicae nicht nur eine größere Anzahl, sondern auch gänzlich andere Cumarine vorhanden sind als im Wurzelstock. Wir konnten insgesamt sechs Cumarine isolieren, von denen drei bereits bekannt, die drei anderen hingegen noch nicht beschrieben worden waren. Wir haben drei Ätherextrakte der Droge hergestellt und die Aufarbeitung jedes späteren auf den

Erfahrungen begründet, die wir aus den Ergebnissen der vorangehenden gewonnen hatten. Nachdem wir bereits zwei abgeschlossene Teilergebnisse unserer Untersuchung, die Isolierung und Konstitutionsermittlung des Xanthotoxols[1] (VI) und des Umbelliprenins[2] (VII) veröffentlicht haben, geben wir nunmehr eine etwas ausführlicher gehaltene Darstellung der Methodik der Aufarbeitung von Semen Angelicae auf Cumarine, um Pflanzenchemikern spätere Untersuchungen auf diesem Arbeitsgebiet zu erleichtern.

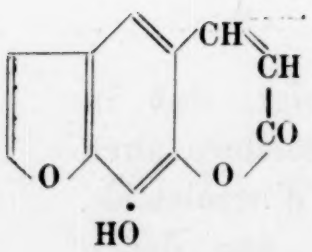
Die fein gemahlenen Früchte wurden mit Äther erschöpfend extrahiert und der vom Äther befreite Auszug mit reichlich tiefsiedendem Petroläther zur Entfernung der Fette längere Zeit geschüttelt und dann einen Tag im Eisschrank belassen. Die Petrolätherlösung *B* wurde abgegossen und der in Petroläther nicht gelöste Anteil nochmals der Behandlung mit Petroläther unterworfen. Die Lösung wurde mit *B* vereinigt, in dem Rückstand *A* war die Hauptmenge der Cumarine vorhanden. Aus der ätherischen Lösung desselben wurden durch Einengen und Stehenlassen bei 0° Kristalle erhalten. Ein Teil derselben wurde durch Umlösen in reine Stoffe aufgeteilt, an dem zweiten Teil wurden die experimentellen Möglichkeiten der Hochvacuumsublimation und -destillation untersucht, während mit dem Ab-



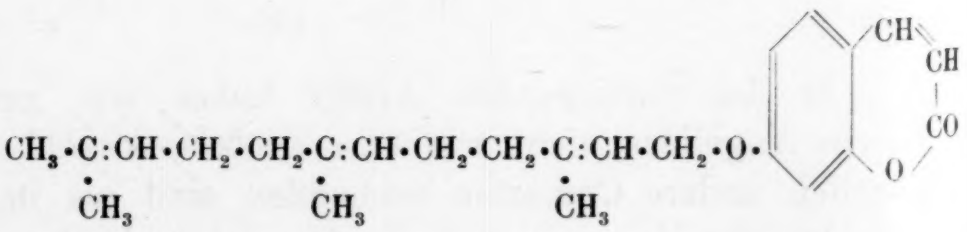
IV.



V.



VI.



VII.

[1] E. Späth u. F. Vierhapper, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 248.

[2] E. Späth u. F. Vierhapper, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) im Druck.

dampfrückstand der ätherischen Mutterlauge die Lactontrennung vorgenommen wurde. Die Kristalle wurden zuerst aus Wundbenzin und dann aus Äther umgelöst und so in ziemlich reiner Form Imperatorin (IV) erhalten. Das Imperatorin zeigt die charakteristische Fähigkeit, bei der Destillation Umlagerung zum phenolischen Allo-Imperatorin (V) zu erleiden.

Auf Grund dieser Reaktion konnten wir die Anwesenheit von Imperatorin auch in den anderen Fraktionen nachweisen. Bei der Hochvacuumdestillation (1 *mm*) der kristallisierten Fraktion A_2 ging bei 145—155° ein Vorlauf über, der zum größten Teil aus Bergapten (VIII) bestand, das durch Umlösen aus Methylalkohol rein erhalten und identifiziert werden konnte. Bei weiterem Destillieren erfolgte bei 180—200° unter lebhafter Reaktion die Umlagerung von Imperatorin zu Allo-Imperatorin, das dann erst beim Erhitzen bis 230° völlig übersublimierte. Diese Verbindung konnte durch die Schwerlöslichkeit in Äther und durch ihre Löslichkeit in verdünnten Alkalien von unverändertem Imperatorin getrennt werden.

Weitere Mengen von Imperatorin wurden im Mutterlaugenrückstand A_3 durch Vornahme der Lactontrennung erhalten, die wir im experimentellen Teil genauer beschreiben.

Es ist sehr bemerkenswert, daß wir Imperatorin in dieser Droge in solchen Mengen angetroffen haben. Zuerst fanden wir[3] es im Rhizom der Meisterwurz (Peucedanum ostruthium Koch = Imperatoria ostruthium L.), von der es seinen Namen hat, in ziemlich geringer Ausbeute. Später haben noch E. Späth, P. K. Bose, W. Gruber und N. Ch. Guha[4] das von B. B. L. Dikshit und S. Dutt[5] aus der Frucht von Aegle marmelos (L.) Corrêa isolierte Marmelosin als Imperatorin erkannt. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß Imperatorin ein recht verbreitetes natürliches Cumarin ist, das allerdings leicht übersehen werden kann.

Die Tatsache, daß das Imperatorin durch die Destillation bei 1 *mm* in ein phenolisches Produkt umgewandelt wird, verwendeten wir, um dieses Cumarin von anderen Stoffen dieser Körperklasse zu trennen und dasselbe einigermaßen quantitativ zu bestimmen. Freilich war hierbei noch zu beachten, daß auch andere Cumarine eine ähnliche Umlagerung wie das Imperatorin

---

[3] E. Späth und H. Holzen, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1137.

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1021.

[5] J. Indian chem. Soc. **9** (1932) 271.

erleiden können. Sämtliche Mutterlaugen, die von der Aufarbeitung der drei Versuchsreihen (Umlösen, Destillieren und Lactontrennung) stammten, wurden in mehreren Portionen bei 1 *mm* und 200—250° Luftbad destilliert. Die Lösung des Destillates in Chloroform wurde mit Äther verdünnt und 1 %ige Kalilauge hindurchtropfen gelassen. Die anfallende wässerige Lauge wurde sogleich angesäuert und so das Roh-Alloimperatorin erhalten. Nachdem die gesamten phenolischen Bestandteile ausgezogen waren, wurde das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand neuerlich destilliert. Das Destillat wurde wieder von Phenolen befreit und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis kein Alloimperatorin mehr auftrat. Nun wurde im Hochvacuum destilliert und die zuerst auftretende Fraktion aus Äther kristallisieren gelassen. Hierbei wurde Bergapten (VIII) gefunden, während aus der Mutterlauge eine bei 131—134° schmelzende Fraktion herausgearbeitet werden konnte, deren Verbrennung und Methoxylbestimmung auf die Formel $C_{12}H_8O_4$ stimmte. Wie der Mischschmelzpunkt zeigte, war sie mit Xanthotoxin (IX) identisch. Dieser Stoff ist bisher in den cumarin-reichen Umbelliferen nicht aufgefunden worden. Im vorliegenden Fall ist seine Isolierung nur durch die Entfernung des Imperatorins möglich geworden.

Bei der Untersuchung der Petrolätherlösung *B* erhielten wir ein neuartiges Cumarin, das Umbelliprenin. Die Isolierung erfolgte durch Lactontrennung des Rückstandes, der nach dem Vertreiben des Petroläthers auftrat, Entfernung der hierbei gebildeten Fettsäuren, Hochvacuumdestillation und schließlich Kristallisation aus Petroläther. Das erhaltene Cumarin ist in Petroläther ziemlich löslich, schmilzt bei 61—63° und besitzt nach E. Späth und F. Vierhapper[2] die Konstitution VII.

Die besonders reichliche Anwesenheit von Imperatorin in der Droge ließ uns das Vorhandensein des zugehörigen Phenols, des Xanthotoxols (VI), in Semen Angelicae als wahrscheinlich vorkommen und die Bearbeitung eines zweiten Ätherextraktes war der Auffindung der phenolischen Anteile gewidmet. Hierbei wurde 0·5 %ige wässerige Kalilauge durchtropfen gelassen und aus dieser Lösung das Xanthotoxol nach einem früher angegebenen Verfahren[1] abgetrennt. Es war mit einer auf synthetischem Weg dargestellten Verbindung der Formel VI identisch.

Schließlich wurde Imperatorin durch die Möglichkeit, durch Eisessig und Schwefelsäure in Xanthotoxol umgewandelt zu werden, aus den Gesamtcumarinen der Droge (zweiter Äther-

extrakt) abgetrennt und quantitativ bestimmt. Den von Xanthotoxol befreiten Ätherextrakt behandelten wir wie beim ersten Versuch mit tiefsiedendem Petroläther und schieden so die Rohcumarine ab. Dieselben wurden nun durch 40 Stunden der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure unterzogen. Nach der Abtrennung der Phenole blieb eine Cumarinfraktion zurück, aus der aber trotz sorgfältigen Suchens keine neuen Stoffe mehr isoliert werden konnten.

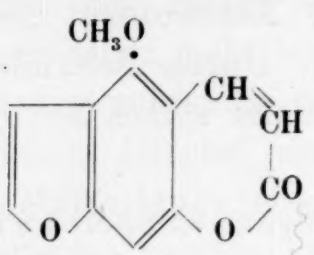
Was die laugelöslichen Produkte anlangt, konnten wir bald feststellen, daß hierbei nicht reines Xanthotoxol vorlag. Bei der Destillation im Hochvacuum wurden neben Xanthotoxol noch größere Mengen höher siedender Öle erhalten. Durch Behandeln mit Diazomethan konnte das Xanthotoxol in Form seines Methyläthers, des Xanthotoxins, isoliert werden.

Wenn auch so die Menge des vorhandenen Imperatorins nicht sicher bestimmt werden konnte, wurde die Eisessig-Schwefelsäurereaktion entscheidend für die Aufklärung der Konstitution des Umbelliprenins[2]. Wir haben die Rohcumarine der Petrolätherlösung der Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure unterzogen und hierbei 7-Oxycumarin (Umbelliferon, X) erhalten, was einen Einblick in die Konstitution des Umbelliprenins (VII) ermöglichte.

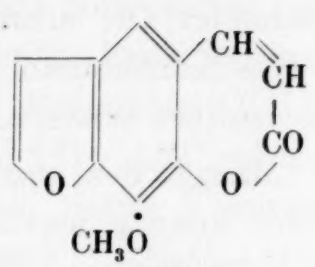
Ein dritter Ätherextrakt von Semen Angelicae wurde in der Absicht hergestellt, eine größere Menge von Umbelliprenin zu gewinnen und wenn möglich durch geeignete Wahl der Lösungsmittel die Isolierung der einzelnen Cumarine zu erreichen.

Die in gewohnter Weise abgetrennten Rohcumarine wurden mit Petroläther vom Sdp. 40—60° ausgekocht, wobei beim Erkalten Imperatorin auskristallisierte. Die erhaltene Mutterlauge wurde zu einem neuerlichen Auszug verwendet und dies so lange fortgesetzt, bis nur mehr ölige Ausfällungen entstanden. Durch Umlösen aus Äther-Petroläther wurde das Imperatorin rein in einer Ausbeute von 0·3% der Droge gewonnen. In Wirklichkeit ist der Gehalt noch etwas größer. Die weitere Verarbeitung der Mutterlaugen durch Lactontrennung und Umlösen gab keine greifbaren Erfolge. Daher wurden die gesamten Mutterlaugen in mehreren Portionen der mehrfach durchgeführten Destillation bei 1 *mm* unterzogen und stets die hierbei gebildeten Phenole abgetrennt. Die ersten Kristallisate derselben lieferten ziemlich reines Allo-imperatorin, die Fraktionen aus den Mutterlaugen

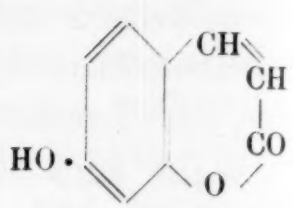
schmolzen bereits recht tief. Durch Umlösen dieser Produkte aus Wasser, dann aus Chloroform und nachfolgende Hochvacuumsublimation wurde eine bei 224—226° schmelzende Verbindung erhalten, die nach der Mischprobe weder mit Allo-imperatorin, noch mit Umbelliferon oder Xanthotoxol identisch sein konnte. Die Verbrennung und die Methoxylbestimmung machten es wahrscheinlich, daß wir eine Verbindung vor uns hatten, welche die Konstitution eines Oxy-bergaptens oder eines Oxy-xanthotoxins besaß. Die Methylierung dieser Verbindung, die zu Iso-pimpinellin (XI) führte, bewies, daß diesem Phenol die Formel XII



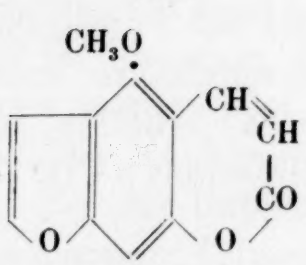
VIII.



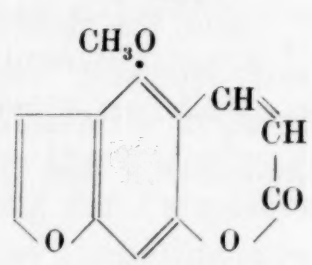
IX.



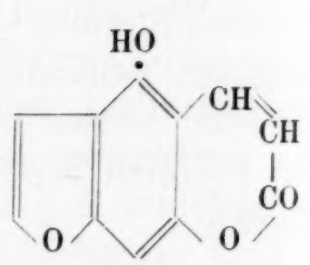
X.



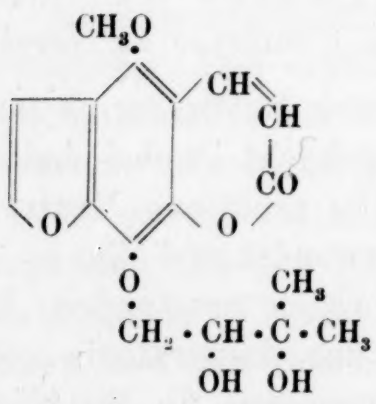
XI.



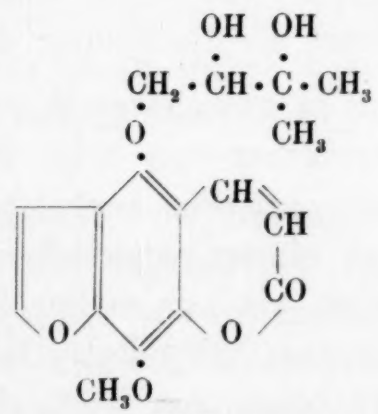
XII.



XIII.



XIV.



XV.

oder XIII zukommen muß. Zwischen diesen beiden Formeln vermag die Synthese zu entscheiden, die wir bei Gelegenheit in Angriff nehmen werden. Da die Verbindung vom Schmp. 224 bis 226° nachgewiesenermaßen in Semen Angelicae nicht als Phenol vorhanden ist, sondern durch Zersetzung bei der Hochvacuumdestillation entstanden ist, könnte man vermuten, daß die Droge

5-Methoxy-imperatorin oder 8-Methoxy-iso-imperatorin enthält oder an die Anwesenheit des von T. NOGUCHI und M. KAWANAMI[6] in der Wurzel von Angelica glabra Makino aufgefundenen Byak-Angelicins in Semen Angelicae denken. Dem Byak-Angelicin schreiben die japanischen Autoren die Formel XIV oder XV zu.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Untersuchung kurz zusammen, so müssen wir feststellen, daß die Droge Semen Angelicae eine beträchtliche Anzahl natürlicher Cumarine aufweist. Dabei ist es immer noch möglich, daß bei der Verarbeitung von viel Pflanzenmaterial neue Verbindungen dieser Körperklasse aufgefunden werden. Die hier erhaltenen Cumarine gehören dem linearen Furocumarin-typus, dem Psoralen-typus an, nur das Umbelliprenin stellt einen Äther des 7-Oxycumarins vor. Was die isolierten Mengen dieser Cumarine in Semen Angelicae anlangt, so muß das Imperatorin bei weitem an erster Stelle genannt werden (0·5%), dann folgen Bergapten (0·1%), Umbelliprenin (0·04%), Phenol vom Schmp. 224—226° (0·03%), Xanthotoxin (ca. 0·02%) und Xanthotoxol (0·02%).

Experimenteller Teil.

Bei allen drei Extraktionen wurde die fein gepulverte Droge Semen Angelicae (von Angelica archangelica L.), die von der Firma CAESAR & LORETZ, Halle (Saale) bezogen worden war, mit Äther erschöpfend extrahiert.

Erste Extraktion: 1014 *g* Droge, 37 Stunden extrahiert. Der Äther wurde auf dem Wasserbade abdestilliert, der erhaltene Rückstand mit 300 cm^3 Petroläther energisch umgeschüttelt und sodann einen Tag im Eisschrank stehen gelassen. Nun wurde die Petrolätherlösung abgesaugt, das Ungelöste mit Äther gelöst, diese Lösung eingedampft und der Rückstand neuerdings mit Petroläther wie oben behandelt. Die jetzt erhaltene Petrolätherlösung wurde mit der früheren zur Lösung *B* vereinigt.

Der in tiefsiedendem Petroläther unlösliche Rückstand *A* wurde aus Äther umkristallisiert. Dabei wurden Kristalle erhalten, die wir in zwei Portionen A_1 und A_2 aufteilten, und eine Mutterlauge, deren Abdampfrückstand A_3 vorstellte.

A_1 wurde zunächst aus Wundbenzin (Sdp. unter 90°) umgelöst und die hierbei erhaltene Fraktion aus Äther bei 0° kristallisieren gelassen. Nach mehrfachem Umlösen aus Äther und aus

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 344.

Methanol wurde reines Imperatorin erhalten, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

A_2 wurde bei 1 *mm* destilliert. Als Vorlauf trat bei 145—155° (Luftbad) eine Fraktion auf, die zum größten Teil aus Bergapten bestand, dann folgte ein gelbes Öl bei 170—180°. Bei 180—200° trat unter Schäumen Isomerisierung des noch nicht destillierten Anteiles an Imperatorin ein; dann kristallisierte das gebildete Allo-imperatorin durch, welches schließlich von 200—230° übersublimierte. Die Fraktion 170—230° wurde mit Äther behandelt, wobei ein Teil in Lösung ging. Der unlösliche Anteil bestand im wesentlichen aus Allo-imperatorin (Schmp. 234—236°). Aus der ätherischen Lösung konnte sehr reines Imperatorin gewonnen werden.

A_3 (23·6 *g*) wurde mit 200 cm^3 5 %iger alkoholischer Kalilauge unter häufigem Umschwenken 75 Minuten bei 20° stehen gelassen, sodann mit 1 Liter Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt, die wässerige Lösung mit Salzsäure angesäuert und hierauf einige Zeit stehen gelassen. Nun wurde die saure Lösung mit reichlich Äther ausgeschüttelt, getrennt und durch die ätherische Schicht 1 %ige wässerige Kalilauge tropfen gelassen, bis eine Probe beim Ansäuern keine Fällung mehr gab. Die ätherische Lösung wurde zum Rückstand eingedampft (11·2 *g*), hierauf in wenig Äther gelöst und nach dem Versetzen mit Petroläther im Eisschrank belassen. Die erhaltenen Kristalle schmolzen nach mehrfachem Umlösen bei 101—102° und stellten reines Imperatorin vor. Bergapten fehlte in dieser Fraktion.

Alle noch vorhandenen Mutterlaugen der ersten Versuchsreihe wurden vereinigt und bei 1 *mm* und 200—250° Luftbad destilliert. Das Destillat wurde in Chloroform gelöst, mit Äther verdünnt und erschöpfend mit 1 %iger wässeriger Kalilauge behandelt, die alkalischen Lösungen angesäuert und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Schmp. 195—205°, nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 204—208°. Dieser Schmelzpunkt zeigt, daß neben dem Allo-imperatorin noch eine phenolische Verbindung vorhanden ist, auf die wir später zurückkommen. Die von Phenolen befreite Äther-Chloroform-lösung wurde zum Rückstand eingedampft, dieser destilliert und der Vorgang bis zur restlosen Entfernung des Allo-imperatorins fortgesetzt.

Die nun erhaltenen Nichtphenol-cumarine wurden im Hochvacuum destilliert. Die niedere Fraktion (bei 150—190°) wurde

aus Äther umgelöst und hierbei Bergapten erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde durch Petroläther ausgelaugt. Der verbleibende Anteil wurde durch Hochvacuumdestillation und Umlösen aus Äther gereinigt und so Kristalle erhalten, die bei 131—134° schmolzen und in der Mischprobe mit Xanthotoxin keine Depression zeigten. Auch die Analyse stimmt auf diese Verbindung.

3·803 *mg* Sbst.: 9·290 *mg* CO_2, 1·330 *mg* H_2O
$C_{12}H_8O_4$. Ber. C 66·65, H 3·73.
Gef. „ 66·62, „ 3·91.

Zweite Extraktion: 255 *g* Droge, 22 Stunden extrahiert. Der ätherische Extrakt wurde auf 750 cm^3 verdünnt und im Scheidetrichter solange ½ %ige wässerige Kalilauge durchtropfen gelassen, bis die Lösung erschöpft war. Die wässerige Schicht wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und hierauf mit Äther extrahiert. Nach dem Vertreiben flüchtiger Fettsäuren, nochmaliger Extraktion mit Äther und Hochvacuumdestillation wurden Kristalle erhalten, die sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als Xanthotoxol (VI) erwiesen.

Die mit Lauge behandelte Ätherlösung gab beim Abdampfen einen Rückstand, welcher der schon bei der ersten Extraktion beschriebenen Petrolätherbehandlung unterzogen wurde. Der in Petroläther nicht gelöste Teil wurde mit 80 cm^3 Eisessig, dem 0·2 cm^3 Schwefelsäure zugefügt worden waren, 40 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nachdem die freie Schwefelsäure durch Natriumacetat abgestumpft und die Lösung im Vacuum eingedampft worden war, wurde der erhaltene Rückstand in Chloroform aufgenommen und die phenolischen Anteile mit 3 %iger Sodalösung herausgeholt. Der Rückstand der Chloroformlösung lieferte trotz vorgenommener Lactontrennung kein neues Cumarin mehr. Die Sodalösung wurde sogleich angesäuert; die phenolischen Produkte fielen zum Teil kristallisiert aus und wurden abgesaugt, der Rest wurde durch Extraktion der wässerigen Lösung gewonnen. Bei der Hochvacuumdestillation traten neben kristallisierten auch ölige Fraktionen auf. Sie wurden in ihrer Gesamtheit mit Diazomethan methyliert und hierbei reichliche Mengen von Xanthotoxin erhalten. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, daß das Hauptprodukt der Eisessig-Schwefelsäurespaltung der Rohcumarine Xanthotoxol vorstellt, das auf diesem

Wege nach unseren früheren Erfahrungen [3] aus dem Imperatorin gebildet wird.

Der Rückstand der Petrolätherlösung wurde einer Lactontrennung unterzogen und die erhaltene Cumarinfraktion mit 14 cm^3 Eisessig und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 2 Tage bei 20° belassen. Nun wurde mit 80 cm^3 Wasser verdünnt und im Vacuum zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Äther extrahiert und das so erhaltene Produkt im Hochvacuum destilliert. Die bei 160—180° auftretende Fraktion wurde zweimal sublimiert und dann mit Wasser ausgekocht. Aus dieser wässerigen Lösung kamen Kristalle zur Abscheidung, die bei 193—198° schmolzen und nicht weiter untersucht wurden. Durch Eindampfen der wässerigen Mutterlauge und Hochvacuumsublimation wurden Kristalle vom Schmelzpunkt 226—228° erhalten, die durch die Mischprobe als Umbelliferon erkannt wurden. Unreinere Fraktionen wurden mit Diazomethan methyliert und hierbei Herniarin (7-Methoxy-cumarin) gewonnen.

Dritte Extraktion: 1785 *g* Droge, 67 Stunden. Wie üblich wurde eine Petrolätherlösung *B* und ein in Petroläther ungelöster Rückstand *A* hergestellt. Die Lösung *B* wurde zum Rückstand eingedampft und dieser einer doppelten Lactontrennung unterzogen, wobei der Lactonringschluß jedesmal mit Essigsäure vorgenommen wurde. Durch Hochvacuumdestillation wurde eine Fraktion bis 160° von einer höheren, die bei 180—200° überging, abgetrennt. Diese höhere Fraktion wurde öfters mit warmem Petroläther ausgezogen. Aus diesen Lösungen kristallisierte im Eisschrank das Umbelliprenin aus und konnte durch Umlösen aus Äther-Petroläther gereinigt werden. Schmelzpunkt 61—63°. In seiner Begleitung wurde in der Lösung *B* noch etwas Imperatorin und ganz geringe Mengen Bergapten angetroffen

Die Fraktion *A* wurde durch mehrfaches Auskochen mit Äther in einen in Äther leichter löslichen Anteil A_1 und einen schwerer löslichen Teil A_2 zerlegt. A_1 kochten wir 15mal mit Petroläther (Sdp. 40—60°) aus, indem wir die Mutterlaugen jeweils für den nächsten Auszug verwendeten. Aus diesen Lösungen erhielten wir bei den ersten sieben Fraktionen sehr reines Imperatorin in einer Ausbeute von 0·3 % der Droge. Die Petrolätherauszüge 11 bis 15 lieferten nur mehr ölige Produkte. Bei der Lactontrennung der Petrolätherauszüge 11—15 und der

Mutterlaugen der Imperatorinfraktionen wurde etwas Imperatorin und Bergapten erhalten. Ferner wurde A_2 mit dem Teil von A_1 vereinigt, der beim Auskochen mit Petroläther ungelöst geblieben war. Die Lactontrennung dieser Anteile lieferte etwas Bergapten.

Es wurden nun sämtliche Mutterlaugen vereinigt und zwecks Umlagerung des Imperatorins in Allo-imperatorin im 1 *mm* Vacuum mehrfach destilliert. In den Nichtphenol-cumarinen wurde viel Bergapten gefunden. Die Phenolfraktionen wurden so lange aus Chloroform-Äther umgelöst, bis reines Allo-imperatorin auftrat. Das Mutterlaugenprodukt wurde aus Wasser, dann aus Chloroform-Äther umgelöst und schließlich im Hochvacuum sublimiert. Der Vac. Schmp. lag bei 224—226° (XII oder XIII).

3·739 *mg* Sbst.: 8·550 *mg* CO_2, 1·295 *mg* H_2O. — 3·544 *mg* Sbst.: 2·69 cm^3 n/30-$Na_2S_2O_3$.

$C_{12}H_8O_5$. Ber. C 62·05, H 3·47, CH_3O 13·36.
Gef. „ 62·36, „ 3·88, „ 13·08.

Dieses Phenol gab bei der Methylierung mit ätherischem Diazomethan bei Gegenwart von etwas abs. Methanol Kristalle, die nach der Hochvacuumdestillation und Umlösen aus Äther unter Druck den Schmp. 146—148° aufwiesen und durch die Mischprobe als Isopimpinellin (XI) erkannt wurden.

Über das Cholestenon-pinakon und seine thermische Zersetzung

Von

F. Galinovsky und H. Bretschneider

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien und dem wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Chinoin-Budapest

(Eingegangen am 21. 7. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 20. 10. 1938)

Von den dimolekularen Verbindungen der Sterinreihe hat das von Windaus[1] entdeckte Ergopinakon, das aus Ergosterin durch Sonnenlichtbestrahlung bei Abwesenheit von Sauerstoff und Anwesenheit von bestimmten organischen Farbstoffen, wie Eosin und Erythrosin, entsteht, besondere Bedeutung erlangt. Es zerfällt nämlich bei der thermischen Zersetzung unter Methanabspaltung und aus den Reaktionsprodukten läßt sich ein Sterin mit einem aromatischen Ring, das Neo-ergosterin[2] isolieren. Diese Aromatisierung, welche den Kern *B* betrifft, ist von großem Interesse im Hinblick auf das zahlreiche natürliche Vorkommen von der Sterinreihe angehörenden Sexualhormonen mit einem oder zwei aromatischen Ringen. Aus diesem Grunde wurde auch das Neo-ergosterin als Ausgangspunkt für die Synthese derartiger Stoffe in Betracht gezogen.[3]

Es schien uns nun von Interesse, zu untersuchen, ob ein anderes, von Windaus[4] dargestelltes Pinakon, das aus Cholestenon durch Reduktion mit Na-amalgam entsteht, beim Erhitzen ebenfalls zerfällt, bzw. in welcher Richtung der Zerfall, falls er eintritt, verläuft. Über dieses Cholestenon-pinakon wurde durch

---

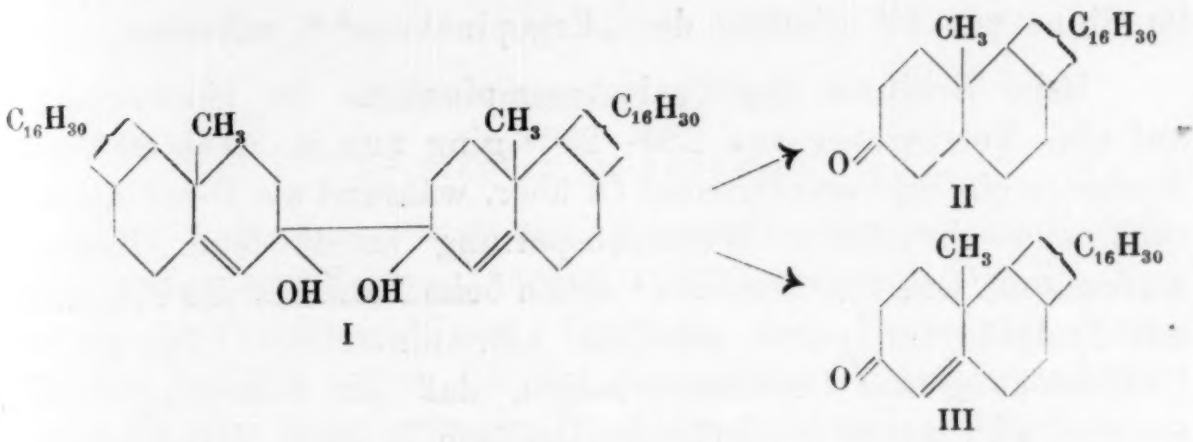
[1] A. Windaus und P. Borgeaud, Liebigs Ann. Chem. **460** (1928) 235.

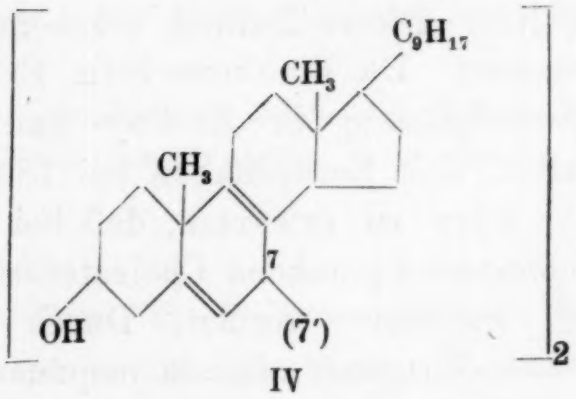
[2] H. Inhoffen, Liebigs Ann. Chem. **497** (1932) 130; K. Bonstedt, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **185** (1929) 165; H. Honigmann, Liebigs Ann. Chem. 511 (1934) 292.

[3] I. Remesow, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **55** (1936) 797; **56** (1937) 1093; Chem. Zbl. **1937**, II, 3323; R. E. Marker, O. Kamm, Th. S. Oakwood und I. F. Laucius, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1503. Vergleiche dazu A. Windaus und M. Deppe, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 76, ebenso P. N. Chakravorty und E. S. Wallis, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1379.

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 518.

WINDAUS festgestellt, daß ihm die Formel $C_{54}H_{86}O_2$ oder $C_{54}H_{90}O_2$ zukommt und daß es sich gegen Brom ungesättigt verhält. Bezüglich der beiden Sauerstoffatome war bekannt, daß sie verhältnismäßig leicht unter Wasserabspaltung, so z. B. beim Versuch, ein Acetylprodukt darzustellen, eliminiert werden. Wir können nun den Angaben von WINDAUS noch einige Befunde hinzufügen, welche gestatten, für das Cholestenon-pinakon die Formel I als sichergestellt anzusehen.





Die quantitative katalytische Hydrierung zeigte das Vorhandensein von zwei Doppelbindungen im Molekül an. Das Tetrahydrocholestenon-pinakon ist unbeständig und gibt unter Wasserabspaltung sofort den ungesättigten Kohlenwasserstoff, der sich während der Hydrierung aus dem Lösungsmittel ausscheidet und so der weiteren Hydrierung entzogen wird. Die ZEREWITINOFF-Bestimmung ergab zwei aktive Wasserstoffatome. Ein Acetylprodukt zu erhalten, gelang gleich WINDAUS nicht. Bei milderen Bedingungen, als dieser Forscher[4] sie anwendete, wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten. War dadurch schon der tertiäre Charakter der beiden Hydroxylgruppen sehr wahrscheinlich, so gelang es außerdem, für die Stellung der

Hydroxylgruppen, bzw. für die Verknüpfungsstelle der beiden Molekülhälften einen ganz sicheren Beweis zu erbringen. Cholestenon-pinakon lieferte, in Benzollösung mit Bleitetraacetat behandelt, in guter Ausbeute Cholestenon zurück. Durch diese Ergebnisse scheint uns für das Cholestenon-pinakon die Formel I im Sinne eines echten Pinakons bewiesen zu sein, im Gegensatz zu den dimolekularen Dehydrierungsprodukten des Ergosterins oder des 7-Dehydrocholesterins[5], welchen nach neueren Anschauungen keine echte Pinakonstruktur, sondern wahrscheinlich eine Formel im Sinne von IV (Formel des „Ergopinakons“[6]) zukommt.

Beim Erhitzen des Cholestenon-pinakons im Hochvakuum auf eine Temperatur von 220—230° ging nun in 70 bis 80 % iger Ausbeute ein bald erstarrendes Öl über, während als Destillationsrückstand ein durch Wasserabspaltung entstandener Kohlenwasserstoff, wie ihn WINDAUS[4] schon beim Erhitzen des Pinakons mit Essigsäureanhydrid erhalten hat, hinterblieb. Die nähere Untersuchung des Destillates zeigte, daß ein Gemisch vorlag, welches sich durch wiederholtes Umlösen in zwei Verbindungen, die sich mit Cholestanon (II) und Cholestenon (III) identisch erwiesen, zerlegen ließ. Dieser Befund erscheint in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Da Pinakone beim Erhitzen allgemein unter Wasserstoffverschiebung in die Oxy- und Oxo-verbindung zerfallen (so spaltet sich Benzpinakon bei 180° in Benzhydrol und Benzophenon), wäre zu erwarten, daß bei der thermischen Zersetzung des Cholestenon-pinakons Cholestenon und Allo- bzw. Epi-allocholesterin gebildet werden. Durch Behandeln des Destillates mit GIRARD-Reagens[7], das in bequemer Weise Ketone von Nichtketon-Anteilen zu trennen gestattet, konnten wir uns überzeugen, daß Allo- oder Epi-allocholesterin nicht gebildet wird. Es erscheint aber durchaus möglich, daß vorübergehend wohl Allo- oder Epi-allocholesterin entsteht und sofort unter Dehydrierung der sekundären Hydroxylgruppe und Hydrierung der Doppelbindung in Cholestanon übergeht. Umwandlungen dieser Art sind bereits bekannt, nur sind dazu Katalysatoren notwendig. So geht z. B. Cholesterin beim Erhitzen am Nickel-

---

[5] FR. SCHENCK, K. BUCHHOLZ und O. WIESE, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2696; Y. URUSHIBARA und T. ANDO, Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936) 802; 12 (1937) 495.

[6] H. INHOFFEN, Naturwiss. **25** (1937) 125.

[7] A. GIRARD, Helv. chim. Acta **19** (1936) 1095.

kontakt in Cholestanon und Koprostanon über[8]. Kontaktmittel fehlen aber bei unserem Versuch, es sei denn, daß es sich um nur geringe Spuren eines Katalysators handelt, die auch durch Umlösen nicht zu entfernen sind. Ein Beispiel dieser Art ist in der Literatur beschrieben[9].

Methanabspaltung und das Auftreten von Verbindungen phenolischer Natur konnten wir bei der Zersetzung des Cholestenon-pinakons in keinem Falle, auch nicht beim Erhitzen mit *Pd*-Mohr, beobachten.

Experimenteller Teil.

Cholestenon-pinakon.

Das Cholestenon wurde mit 4%igem Na-amalgam in alkoholischer, essigsaurer Lösung nach WINDAUS[4] reduziert. Das Pinakon schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Benzol im Vak.-Röhrchen bei 229—230°. Es gibt eine positive Tetranitromethan- und auch die ROSENHEIMsche Reaktion[10] (intensive Rotfärbung mit 90%iger Trichloressigsäure, charakteristisch u. a. für Verbindungen, die eine einer Doppelbindung benachbarte OH-Gruppe enthalten.

Zur ZEREWITINOFF-Bestimmung wurde das Cholestenon-pinakon, das nur schwer die letzten Reste Benzol abgibt, 2 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

8·525 *mg* Sbst. in Pyridin:

Gef. bei 15°: 0·61 cm^3 CH_4 (0°, 760 *mm*), 2·46 akt. H-Atome.

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt.

c = 4·06; $[\alpha]_D^{23°} = +3·78°$ im 1-*dm*-Rohr: $[\alpha]_D^{23°} = +93·1°$.

Hydrierung des Cholestenon-pinakons.

0·568 *g* Pinakon wurden in 250 cm^3 absolutem Äthylalkohol gelöst und mit *Pd*-Mohr als Katalysator hydriert. Im Verlauf

---

[8] A. WINDAUS, Liebigs Ann. Chem. **453** (1927) 101. Auch Ergosterin gibt eine analoge Umwandlung: A. WINDAUS und E. AUHAGEN, Liebigs Ann. Chem. **472** (1929) 185. F. LAUCHT, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **246** (1937) 171.

[9] O. DIELS und K. LINN, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 260: Umwandlung von Cholesterin in Gegenwart von Spuren von Eisen- und Zinkverbindungen bei 300—320° in Cholestenon und β-Cholesterin.

[10] Biochemical J. **23** (1928) 47. Siehe auch R. SCHÖNHEIMER und E. A. EVANS jr., J. biol. Chemistry **114** (1936) 567; Chem. Zbl. **1936**, II, 3117.

von 3 Stdn. wurden 33 cm^3 Wasserstoff aufgenommen (ber. für 2 Doppelbindungen 37 cm^3 bei 21° und 750 mm). Während der Hydrierung fiel bald eine Substanz aus, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist und nach der Analyse keinen Sauerstoff mehr enthält. Sie gibt eine starke Tetranitromethanreaktion.

20·40 mg Sbst. (im Hochvak. bei 50° getrocknet): 65·50 mg CO_2, 21·48 mg H_2O.
$C_{54}H_{90}$. Ber. C 87·72, H 12·28.
Gef. „ 87·70, „ 11·78.

Acetylierungsversuch.

0·5 g Pinakon wurden in 1 cm^3 Pyridin und 2 cm^3 Chloroform unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 0·5 cm^3 Essigsäureanhydrid und 2 cm^3 Chloroform versetzt. Das Gemisch wurde dann $1^1/_2$ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt; erkalten gelassen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Dabei wurde neben geringen Mengen einer amorphen, schwer löslichen Substanz (Kohlenwasserstoff) nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Oxydation des Pinakons mit Blei-tetraacetat.

0·96 g Bleitetraacetat wurden in 2 cm^3 Eisessig und 30 cm^3 Benzol warm gelöst, 1·54 g Cholestenon-pinakon dazugegeben und auf dem Wasserbad vorsichtig bis zur Lösung erwärmt (10 Min.); dann wurde 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nun wurde filtriert, mit Äther verdünnt, die Lösung mehrmals mit 10%iger NaOH, dann mit 5%iger H_2SO_4 ausgeschüttelt und eingedampft. Der kristallisierte Eindampfrückstand (1·5 g) wurde zur Reinigung in 10 cm^3 heißem Methylalkohol gelöst, die Lösung filtriert und langsam erkalten gelassen. Das Oxydationsprodukt, das sich dabei in schönen langen Nadeln ausschied, schmolz bei 81—82° und zeigte im Gemisch mit Cholestenon keine Erniedrigung des Schmp. Die Ausbeute an reinem Cholestenon betrug 1·16 g (75·6% d. Th.).

Thermische Zersetzung des Cholestenon-pinakons.

1 g Cholestenon-pinakon wurde im Vakuum von 0·01 mm vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur belassen, wobei das Zersetzungsprodukt sofort abdestillierte. Steigert man die Temperatur zu rasch, so tritt unter

starkem Aufschäumen hauptsächlich Wasserabspaltung ein und es hinterbleibt viel Destillationsrückstand, der hochschmelzend und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Bei vorsichtigem Arbeiten wurde aus 1 *g* Pinakon 0·73—0·8 *g* Destillat erhalten, das bald kristallisierte und den Schmelzpunkt von 93—98° zeigte. Beim Umlösen aus mit wenig Wasser versetztem Alkohol stieg der Schmp. rasch an und erreichte nach 4-maligem Umlösen den konstanten Wert von 128—129°. Der Mischschmelzpunkt mit Cholestanon lag bei der gleichen Temperatur.

17·64 *mg* Sbst.: 54·27 *mg* CO_2, 18·86 *mg* H_2O.
$C_{27}H_{46}O$. Ber. C 83·86, H 12·00.
Gef. „ 83·91, „ 11·96.

Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen wurde nach Abtrennung weiterer Mengen Cholestanon eine bei 70—78° schmelzende Substanz erhalten, die nach dem Umlösen aus Aceton-Wasser bei 80° schmolz und im Gemisch mit Cholestenon keine Erniedrigung des Schmp. gab.

Drehung in Chloroform: $c = 7{\cdot}12$; $\alpha_D^{20} = +6{\cdot}40°$ im 1-dm-Rohr:
$[\alpha]_D^{20} = +89{\cdot}89°$ (Cholestenon: $[\alpha]_D = +88{\cdot}8$).

Das Auftreten anderer Verbindungen von Keton-Charakter, wie Koprostanon, konnte nicht beobachtet werden.

Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes nach GIRARD.

0·795 *g* Destillat wurden in 25 cm^3 absolutem Äthylalkohol gelöst, 1·3 *g* GIRARD-Reagens *P* und 2 cm^3 Eisessig zugefügt, die Mischung zuerst 10 Min. am Wasserbad erhitzt und dann noch eine Stde. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nun wurde in 350 cm^3 Eiswasser, das 1·67 *g* Soda gelöst enthielt, gegossen und nach 5 Min. mit viel Äther ausgezogen. Als Ätherrückstand wurden nur 2 *mg* einer Substanz erhalten, die keine ROSENHEIM-Reaktion gab. Jetzt wurde mit Salzsäure kongosauer gemacht und nach einer Stde. ausgeäthert. Der Ätherrückstand (0·1 *g*) stellte nach Destillation im Hochvakuum und Umlösen reines Cholestanon vor. Durch weiteres Stehenlassen, Ausäthern, stärkeres Ansäuern und Ausäthern wurde noch Cholestenon gewonnen, das aber schon mehr und mehr mit Cholestenon verunreinigt war. Als die Lösung an Salzsäure zirka normal war, wurde durch Ausziehen mit Äther schließlich 0·06 *g* reines Cholestenon erhalten.

Nach Beendigung unserer Arbeit erfuhren wir durch die freundliche Privatmitteilung von Herrn Prof. WINDAUS, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken, daß die thermische Zersetzung des Cholestenon-pinakons bereits in Göttingen [11] mit dem gleichen Resultat, wie es in unserer Arbeit beschrieben ist, untersucht wurde.

[11] H. KREKELER, Dissertation Göttingen 1937.

Über die katalytische Hydrierung der Isoflavone

(Zur Kenntnis der Isoflavane I)

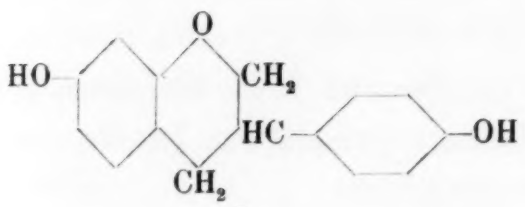
Von

F. Wessely und F. Prillinger

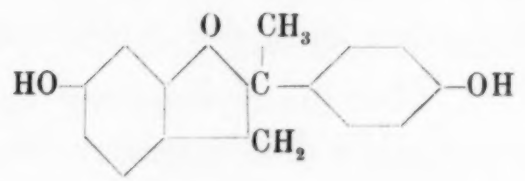
Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 25. 7. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 27. 10. 1938)

Im Zusammenhang mit der Konstitutionsbestimmung des Equols, für das nach unseren Ergebnissen[1] noch zwei Formeln I und II in Betracht kommen, haben wir Versuche zur Synthese von I (7, 4 Dioxy-isoflavan, 7-Oxy-3[4′oxy-phenyl]-chroman) angestellt.



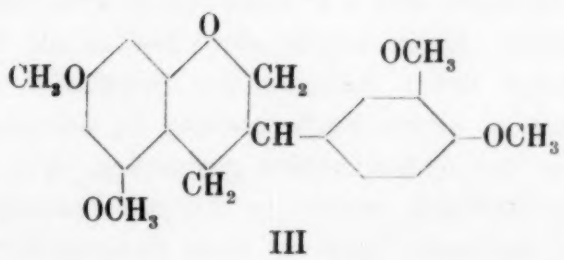
I



II

Von Verbindungen des Iso-flavantypus ist unseres Wissens nur ein Vertreter III bekannt, der von Freudenberg[2] durch Hydrierung des Isoanthocyanidins IV erhalten wurde. Letzteres wurde von diesem Forscher durch Kondensation des Acetates von Phloroglucinaldehyd-dimethyläther mit Homoveratrumaldehyd synthetisiert.

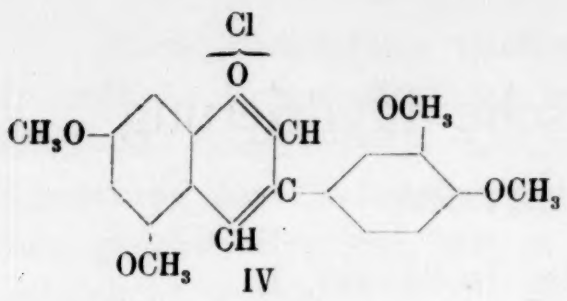
Unsere Versuche auf ähnlichem Wege aus 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd und p-Methoxy-phenylacetaldehyd das Iso-anthocyanidin V zu erhalten, hatten keinen Erfolg.



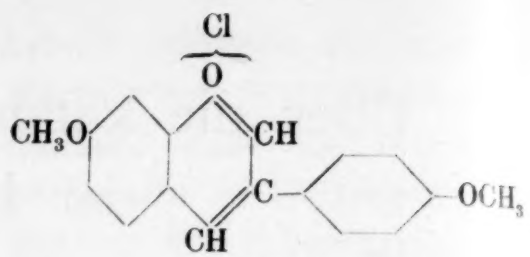
III

[1] F. Wessely, H. Hirschel, G. Schlögl-Petziwal, F. Prillinger; Mh. Chem. 71 (1938) 215.

[2] K. Freudenberg, G. Carrara, E. Cohn, Liebigs Ann. Chem. 446 (1925) 87.



IV

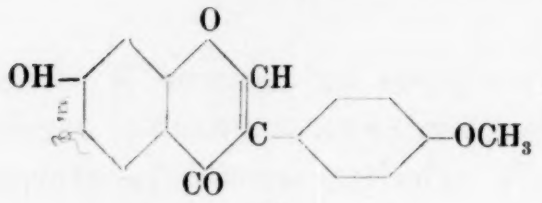


V

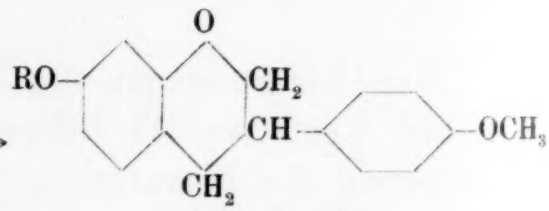
Deshalb versuchten wir durch katalytische Hydrierung der Isoflavone zu den entsprechenden Iso-flavanen zu gelangen. Nach mehreren Vorversuchen mit verschiedenen Katalysatoren, fanden wir einen geeigneten in einem bestimmten Palladium-Kohlepräparat.

Wir haben bisher das dem Formononetin[3] VI entsprechende Isoflavan VII dargestellt. Die Wasserstoffaufnahme ist mit dem eben erwähnten Katalysator rasch beendet und bleibt nach 3 Mol scharf stehen. Das Hydrierungsprodukt zeigt die erwarteten analytischen Werte. Durch Metylierung mit Diazomethan wurde außerdem noch der Methyläther VII*a* dargestellt.

Über die Hydrierung anderer Iso-flavone z. B. Daidzein u. a. sowie über den Vergleich des synthetisch erhaltenen Iso-flavans I mit dem Equol werden wir später berichten.



VI



VII R = H
VII*a* R = CH_3.

Experimenteller Teil.

Bereitung des Katalysators.

3·73 *g* K_2PdCl_6 entsprechend 1 *g* Pd wurde in 200 cm^3 Wasser unter HCl Zugabe über freier Flamme in Lösung gebracht, zur Vertreibung des Chlors gekocht, nach dem Abkühlen mit 1 *g* Tierkohle (Carbo medicinalis Merck) versetzt und gut geschüttelt. Dann wurde abwechselnd mit verdünnter KOH und verdünntem Formaldehyd unter andauerndem Schütteln versetzt. Nach Beendigung der Reaktion, die an einem Farbumschlag zu erkennen ist, wurde filtriert und bis zum Aufhören der Chlorreaktion gewaschen. Der noch feuchte Niederschlag von Palladium-Tierkohle wurde in 200 cm^3 Eisessig suspendiert. Dieses Präparat wurde nun mehrere Tage in einer Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Unterläßt man diese Maßnahme, so geht die Hydrierung sehr langsam und meist unvollständig vor sich.

[3] F. Wessely, F. Lechner, K. Dinjaski, Mh. Chem. **63** (1933) 201.

Das *zur Hydrierung verwendete Formononetin*[4] wurde synthetisch dargestellt. 0·3568 *g* Substanz wurden mit 20 *cm*³ Eisessig und 40 *cm* der Suspension von Palladium-Tierkohle in Eisessig entsprechend ca. 0·2 *g* Palladium hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 92·39 *cm*³ H und war in 80 Minuten beendet. Die Theorie erfordert bei Verbrauch von 3 Mol Wasserstoff 91·71 *cm*³ (0°, 760 *mm* Hg). Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand unter stark vermindertem Druck (ca. 0·02 *cm*) destilliert. Bei 160—170° Badtemperatur geht ein langsam kristallisierendes farbloses Öl über. Die Kristalle zeigten aus wäßrigem Alkohol umgelöst den Schmp. von 160° nach vorherigem Sintern ab 155·5.

2·219 *mg* Sbst.: 1·55 *cm*³ n/30 Thiosulfat.

$C_{16}H_{16}O$. Ber.: OCH_3 12·16.
Gef.: „ 12·04.

0·1 *g* dieses Hydrierungsproduktes wurden mit einem Überschuß von Diazomethan methyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung schmolz das im Vakuum destillierte und aus Alkohol umgelöste Produkt bei 116·5—117·5.

5·405 *mg* Sbst.: 14·960 *mg* CO_2, 3·240 *mg* H_2O[5]. — 1·909 *mg* Sbst.: 2·54 *cm*³ n/30 Thiosulfat.

$C_{17}H_{18}O_3$. Ber. C 75·52, H 6·72, OCH 22·97.
Gef. „ 75·49, „ 6·71, „ 22·95.

[4] F. Wessely, S. Kornfeld, F. Lechner, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 685.
[5] Analyse von A. Schoeller, Berlin.

Der Zeitgesetzwechsel der Chloratbildung in den Chlorbleichlaugen

Von

A. Skrabal

wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 18. 10. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 10. 1938)

Theoretischer Teil.

In den Lösungen von unterchloriger Säure und Hypochlorit verläuft bis zum Aufbrauch des letzteren die Chloratbildung nach der Bruttoreaktion:

$$3\,XO' \rightarrow 2\,X' + XO_3' \tag{1}$$

wo das Halogen mit X bezeichnet ist. Für die Geschwindigkeit dieser Reaktion fanden F. Foerster und Mitarbeiter[1] in bereits klassisch gewordenen Untersuchungen das Zeitgesetz:

$$\frac{-d\,[XO']}{dt} = k\,[HXO]^2\,[XO'] \tag{I}$$

In solchen Lösungen ist die Acidität nach

$$[H^\cdot]\,[ClO'] = \delta\,[HClO]$$

durch die Dissoziationskonstante δ der unterchlorigen Säure definiert. Definiert man sie durch einen *Puffer*, der derart sauer ist, daß das Bleichhalogen überwiegend als *freie* unterchlorige Säure vorliegt, so verläuft als Bruttoreaktion

$$3\,HXO \rightarrow 3\,H^\cdot + 2\,X' + XO_3' \tag{2}$$

und das Zeitgesetz (I) geht über in:

$$\frac{-d\,[HXO]}{dt} = K_1\,\frac{[HXO]^3}{[H^\cdot]} \tag{I*}$$

wobei zwischen den Koeffizienten die Beziehung bestehen muß:

$$K_1 = k\,\delta. \tag{3}$$

[1] F. Foerster und F. Jorre, Journ. prakt. Chem. **59** (1899) 53 u. F. Foerster, ebenda **63** (1901) 141.

Auf diesem Wege ist es uns[2] in der Tat gelungen, die Gleichgewichtskonstante δ auf kinetischem Wege herzuleiten.

Alle Versuche, die Zeitgesetze (I) und (I*) auch bei den analogen Reaktionen des Broms und Jods im Experimente zu realisieren, sind bisher mehr oder weniger gescheitert. Die Bruttoreaktion (2) verläuft hier im wesentlichen nach dem Zeitgesetze:

$$\frac{-d[\mathrm{HXO}]}{dt} = K_2 [\mathrm{H^{\cdot}}] [\mathrm{X'}] [\mathrm{HXO}]^2 \qquad (\mathrm{II^*})$$

das zuerst von E. L. C. Forster[3] an der Jodreaktion aufgezeigt werden konnte.

Auf die Lösung von Hypohalogenit neben unterhalogeniger Säure angewandt und damit auf die Bruttoreaktion (1) übertragen, würde dieses Zeitgesetz die Form annehmen:

$$\frac{-d[\mathrm{XO'}]}{dt} = \varkappa [\mathrm{X'}] \frac{[\mathrm{HXO}]^3}{[\mathrm{XO'}]} \qquad (\mathrm{II})$$

wobei zwischen den Koeffizienten die Beziehung bestände:

$$\varkappa = K_2 \delta. \qquad (4)$$

Weil in (I) und (I*) das *bleichende Halogen* Φ in der *dritten*, in (II) und (II*) in der *zweiten* Potenz aufscheint, sollen die ersteren Zeitgesetze kurz als Φ^3-Gesetz, die letzteren als Φ^2-Gesetz bezeichnet werden.

Überblickt man die Formen der beiden Zeitgesetze, so könnte man erwarten, daß *hohe* Werte der *Halogenidkonzentration* das Φ^2-Gesetz, *kleine* das Φ^3-Gesetz herbeiführen. In dieser Erwartung wird man bestärkt, wenn man erwägt, daß Foerster bei Aufdeckung des Zeitgesetzes (I) mit Lösungen von NaClO und HClO gearbeitet hat, die möglichst *frei von Chlorid* waren. Auch wir waren bestrebt, das Φ^3-Gesetz in *halogenidarmen* Lösungen experimentell zu realisieren. Eine genauere Sichtung des vorliegenden experimentellen Materials, namentlich aber die Erfahrungen an der Hypobromitreaktion[4] lassen jedoch erkennen,

---

[2] A. Skrabal und A. Berger, Mh. Chem. **70** (1937) 168 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **146** (1937) 168. Diese Arbeit wird im folgenden mit S. u. B. und der Seitenzahl zitiert werden.

[3] E. L. C. Forster, J. physic. Chem. **7** (1903) 640.

[4] A. Skrabal und R. Skrabal, Mh. Chem. **71** (1938) 251 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **146** (1938) 697.

daß die *Beziehungen zwischen den beiden Zeitgesetzen anders gearteт* sein müssen.

In unseren Messungen haben wir bei der Chlorreaktion das Φ^3-Gesetz und die Beziehung (3) über einen *sehr weiten Bereich* der Konzentrationen bestätigen können, indem wir die Konzentration des Bleichhalogens um mehr als *eine*, die Acidität um *fünf* Zehnerpotenzen variiert haben. Das Φ^3-Gesetz und seine Folgerungen erscheinen somit *experimentell sehr gut fundiert*. Nichtsdestoweniger leidet diese Fundierung an einem Schönheitsfehler. Er besteht darin, daß die errechneten „Konstanten" der Geschwindigkeitsgesetze einen starken *Gang* zeigen, indem sie mit fortschreitender Reaktion mehr oder weniger *ansteigen*. Das spricht dafür, daß die Chloratbildung zu einem Teile nach dem Φ^2-Gesetz statthat, denn im *Zuge* der Bruttoreaktionen (1) und (2) *wächst* die Chloridkonzentration und die Acidität. Beide Momente *begünstigen* den Verlauf der Chloratbildung nach den Zeitgesetzen (II) und (II*). Wären nun das Φ^3- und Φ^2-Gesetz die Zeitgesetze von *Nebenwirkungen*, so stünde zu erwarten, daß die nach dem Φ^3-Gesetz berechneten Konstanten den *stärksten Anstieg* dann zeigen, wenn die Konzentrationen [X′] und [H˙] bzw. das Verhältnis [HXO]:[XO′] schon zu *Versuchsbeginn groß* gewählt werden, weil alsdann die Chloratbildung wesentlich nach dem Φ^2-Gesetze verlaufen müßte. Unsere Messungen zeigen das *Gegenteil*. In Versuch 7 bei S. u. B. (Seite 180) *mit* Zusatz von NaCl ist der Gang des aus (I) berechneten Koeffizienten ungefähr derselbe, ja eher *geringer* als in Versuch 6 *ohne* Zusatz. Dann zeigen die Versuche 1 bis 6 (Seite 179), daß der Koeffizient k umso *weniger* ansteigt, je *größer* das Verhältnis [HXO]:[XO′] zu Reaktionsbeginn ist. In Versuch 3 hat es den *höchsten* Wert, und hier ist k so gut wie *konstant*.

Die Messungen sprechen also dafür, daß das Φ^2-Gesetz und das Φ^3-Gesetz als *„Grenzgesetze"* aus einem *„allgemeinen Zeitgesetz"* durch *Entartung* hervorgehen, wie wir das schon bei der Bromreaktion[4] angenommen haben. Die beiden Grenzzeitgesetze gehen unter *„Zeitgesetzwechsel"* ineinander über[5].

Ein *Reaktionsschema*, das zu dem *allgemeinen Zeitgesetz* führt, habe ich bereits vor vier Jahren angegeben[6]. Für Reaktion (2) als Bruttoreaktion lautet es folgendermaßen:

---

[5] A. Skrabal, Z. Elektrochem. **42** (1936) 228. Hier auch die übrige Literatur.

[6] A. Skrabal, Z. Elektrochem. **40** (1934) 232.

$$HXO + H^{\cdot} + X' \leqq H_2O + X_2$$
$$HXO + X_2 \leqq HX_3O$$
$$HX_3O + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2\,H^{\cdot} + 2\,X' + HXO_2$$
$$HXO_2 + X_2 \leqq H^{\cdot} + X_3O_2'$$
$$X_3O_2' \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} X_2O_2 + X'$$
$$X_2O_2 + H_2O \leqq H_2X_2O_3$$
$$H_2X_2O_3 \leqq 2\,H^{\cdot} + X' + XO_3'$$

Multipliziert man die erste dieser Gleichungen mit 2 und addiert, so erhält man (2) als Bruttoreaktion. In dem Schema bedeutet das Zeichen $\leqq$, daß die betreffende Reaktion im „laufenden Gleichgewichte", das Zeichen $\rightleftarrows$, daß die betreffende Partialreaktion „geschwindigkeitsbestimmend" ist[7]. Die beiden Zeichen haben sich in der Literatur bereits eingebürgert[8].

Für die Geschwindigkeit ξ' der Bruttoreaktion folgt alsdann aus dem „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten":

$$\xi' = k_1\,[HX_3O] - k_2\,[H^{\cdot}]^2\,[X']^2\,[HXO_2] = k_3\,[X_3O_2'] - k_4\,[X_2O_2]\,[X']$$

In diesen zwei Gleichungen sind bis auf HXO_2 alle anderen „Instabilen" mit den „Stabilen" durch die laufenden Gleichgewichte verknüpft. Nach Einführung der letzteren berechnet sich daher für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (2):

$$\frac{-d\,[HXO]}{dt} = \frac{\{k_1\,k_3\,P\,Q\,[HXO]^3 - k_2\,k_4\,R\,[H^{\cdot}]^3\,[X']^2\,[XO_3']\}\,[H^{\cdot}]\,[X^{\cdot}]}{k_2\,[H^{\cdot}]^2\,[X'] + k_3\,Q\,[HXO]}$$

Im Zähler dieses Ausdruckes steht in der Spitzklammer die „Richtungsdifferenz". Bei *irreversiblem* Verlauf der Halogenatbildung ist das zweite Glied der letzteren gegenüber dem ersten verschwindend, und es resultiert:

$$\frac{-d\,[HXO]}{dt} = \frac{k_1\,k_3\,P\,Q\,[H^{\cdot}]\,[X']\,[HXO]^3}{k_2\,[H^{\cdot}]^2\,[X'] + k_3\,Q\,[HXO]} \qquad \text{(III)}$$

In allen diesen Ausdrücken sind die k die Koeffizienten der geschwindigkeitsbestimmenden oder zeitbestimmenden Partialreaktionen, P, Q und R die Konstanten der laufenden Gleichgewichte, wobei aufeinanderfolgende zusammengezogen wurden.

In dem *allgemeinen Zeitgesetze* (III) sind die dritte *und* fünfte Teilreaktion des Schemas zeitbestimmend. Man sieht sofort, daß dieses allgemeine Zeitgesetz zu den Zeitgesetzen (I*) und (II*) zu degenerieren vermag. Im ersteren Falle ist *allein* die *fünfte*

[7] Über diese Begriffe siehe auch A. Skrabal, Z. Elektrochem. **43** (1937) 309.
[8] Vgl. A. V. Hershey und W. C. Bray, J. Amer. Chem. Soc. **58** (1936) 1760.

Reaktion, im zweiten Falle *allein* die *dritte* Reaktion des Schemas zeitbestimmend.

Zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten bestehen somit die Beziehungen:

$$K_1 = \frac{k_1 k_3 P Q}{k_2} \qquad K_2 = k_1 P. \tag{5}$$

Nach dem *allgemeinen* Zeitgesetze (III) vermag unsere Reaktion *nur dann* zu *starten,* wenn *Halogenidion* zugegen ist. In der Praxis ist letzteres auch in *den* Lösungen vorhanden, die unter möglichstem *Ausschluß* von Chloriden hergestellt wurden. In solchen Lösungen wird zu Beginn der Reaktion das *zweite* Glied des Nenners in der Regel *nicht* vernachlässigt werden können, und da im Zuge der Reaktion $[H^{\cdot}]$ und $[X']$ größer werden, wird das nach (I*) berechnete K_1 *ansteigen.* Erst dann, wenn [HXO] so klein und $[H^{\cdot}]$ und $[X']$ so groß geworden sind, daß das zweite Nennerglied gegenüber dem ersten vernachlässigt werden kann, wird K_1 *konstant* sein können. Soll K_1 schon zu Reaktionsbeginn *konstant* sein, so wird man im *vorhinein* $[H^{\cdot}]$ und $[X']$ entsprechend groß und [HXO] entsprechend klein wählen müssen. Dieser Grenzfall braucht im Experimente nicht notwendig realisierbar zu sein, denn die Vergrößerung von $[H^{\cdot}]$ und $[Cl']$ kann zur Folge haben, daß das Hydrolysegleichgewicht:

$$X_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + X' + HXO$$

nach der *Halogenseite* verlegt und damit eine *andere* Bruttoreaktion herbeigeführt wird.

Weil sich letzteres Gleichgewicht, ähnlich den Gleichgewichten der Polyhalogenide, erfahrungsgemäß mit großer Geschwindigkeit einstellt, also im Zuge der Halogenatbildung *laufendes* Gleichgewicht ist, so läßt sich dieses sowie das Gleichgewicht des Trihalogenions — wir wollen uns mit letzterem begnügen — in unser Schema mit einbeziehen. Bezeichnet

$$\Phi = [X_3'] + [X_2] + [HXO] + [XO']$$

die Konzentration des *„bleichenden Halogens"*, so sind die Konzentrationen der einzelnen *Formen* des letzteren:

$$\psi\,[X_3'] = [H^{\cdot}]^2\,[X']^2\,\Phi \qquad \psi\,[HXO] = \tau\,\sigma\,[H^{\cdot}]\,\Phi$$
$$\psi\,[X_2] = \tau\,[H^{\cdot}]^2\,[X']\,\Phi \qquad \psi\,[XO'] = \tau\,\sigma\,\delta\,\Phi$$
$$\psi = ([X'] + \tau)\,[H^{\cdot}]^2\,[X'] + \tau\,\sigma\,([H^{\cdot}] + \delta)$$

wo τ die Konstante des Trihalogenion- und σ die des Hydrolysegleichgewichts des Halogens ist.

Gehen wir mit dem aus diesen Gleichungen sich berechnenden Werte von [HXO] in das Zeitgesetz (III). so erhalten wir:

$$\frac{-d\,\Phi.}{dt} = \frac{k_1 k_3 P Q \tau^3 \sigma^3 [H^\cdot]^3 [X'] \Phi^3}{\psi^2 \{\psi k_2 [H^\cdot][X'] + k_3 Q \tau \sigma \Phi\}} \qquad \text{(IV)}$$

ein Zeitgesetz, das *noch allgemeiner* als (III) ist, weil es die simultane Halogenatbildung aus *allen* Formen des bleichenden Halogens beinhaltet. Man sieht sofort, daß es, je nach den relativen Werten der beiden Ausdrücke in der Spitzklammer, bald in das Φ^3-Gesetz, bald in das Φ^2-Gesetz übergeht. Der Übergang erfolgt unter „Zeitgesetzwechsel".

Aus (IV) fließt sofort das Zeitgesetz der Bruttoreaktion (1), die in Lösungen von XO′ und HXO statthat. Alsdann ist $\Phi = [HXO] + [XO']$, $\psi = \tau\sigma\,([H^\cdot] + \delta)$ und das $[H^\cdot]$ ist nach $[H^\cdot][XO'] = \delta\,[HXO]$ definiert. Geht man mit diesen Beziehungen in das Zeitgesetz (IV), so wird, da [HXO] = konstant ist:

$$\frac{-d\,[XO']}{dt} = \frac{k_1 k_3 P Q \delta\,[X'][HXO]^3 [XO']}{\delta^2 k_2 [X'][HXO] + k_3 Q [XO']^2}. \qquad \text{(V)}$$

Man sieht sofort, daß dieses Zeitgesetz zu (I) und (II) zu degenerieren vermag, wobei die Beziehungen gelten:

$$k = \frac{k_1 k_3 P Q}{\delta k_2} \qquad \varkappa = k_1 P \delta. \qquad (6)$$

Das Zeitgesetz (V) steht im *Einklang mit den Erfahrungen* im Experimente. Chlorion, das nach (1) im Zuge der Reaktion entsteht, *beschleunigt*, die nach (I) berechnete Konstante wird daher *ansteigen*, und zwar umsomehr, je *geringer* die Anfangskonzentration von Chlorion ist. Die Beschleunigung hat ihre *Grenze* erreicht, wenn [Cl′] derart groß ist, daß das zweite Glied im Zähler von (V) gegenüber dem ersten verschwindet. Bei gegebenem Werte von [Cl′] wird die FOERSTERsche Konstante k umso *besser* konstant sein, je *größer* [HClO] gegenüber [ClO′] ist. Da im Zuge der Reaktion Hypochlorition abnimmt, wird die Konstanz von k mit fortschreitender Reaktion *besser*. Wenn die Chloratbildung genau nach (I) verlaufen soll, so muß nach (V) *im vorhinein* [Cl′] und das Verhältnis [HClO] : [ClO′] *entsprechend groß* sein. Diese Forderungen der Gleichung (V) werden durch das Experiment bestätigt. Würden aber (I) und (II) die Zeitgesetze von *Nebenwirkungen* sein, so müßte umgekehrt die *Verringerung* von [Cl′] und des Verhältnisses [HClO] : [ClO′] den Verlauf nach (I) herbeiführen.

Die Neuberechnungen der Messungen.

Einige der Messungen aus der Arbeit von S. und B. sollen auf Grund des *allgemeinen Zeitgesetzes neuberechnet* werden.

Wir beginnen mit den Messungen in den Lösungen von HClO und NaClO.

Bedeutet $a-x$ die *laufende* Konzentration von Hypochlorit und u die *konstante* Konzentration der unterchlorigen Säure, so lautet die Differentialgleichung (V):

$$\frac{\delta k_2 \, dx}{k_1 k_3 P Q u^2 (a-x)} + \frac{3 (a-x) \, dx}{2 k_1 P \delta u^3 (B+x)} = dt \qquad (7)$$

wo $B = \frac{3}{2} b$ und b die Anfangskonzentration des Chlorids in Molen je Liter ist. Auf diese Konzentrationseinheit sollen sich unsere Koeffizienten beziehen.

Die Integration der Gleichung ergibt:

$$\pi_1 M + \pi_2 N = t_2 - t_1 = \vartheta \qquad (8)$$

worin bedeuten:

$$M = ln \frac{a-x_1}{a-x_2}$$

$$N = (a+B) \, ln \frac{B+x_2}{B+x_1} - (x_2 - x_1)$$

und unter Berücksichtigung von (3), (4) und (5):

$$\pi_1 = \frac{\delta k_2}{k_1 k_3 P Q u^2} = \frac{\delta}{K_1 u^2} = \frac{1}{k u^2} \qquad (9)$$

$$\pi_2 = \frac{3}{2 k_1 P \delta u^3} = \frac{3}{2 K_2 \delta u^3} = \frac{3}{2 \varkappa u^3}. \qquad (10)$$

Aus den Zeitversuchen berechnen sich aus *zwei* Wertepaaren von x und t die „Konstanten“

$$\pi_1 = \frac{\vartheta_2 N_1 - \vartheta_1 N_2}{M_2 N_1 - M_1 N_2}$$

$$\pi_2 = \frac{\vartheta_1 M_2 - \vartheta_2 M_1}{M_2 N_1 - M_1 N_2}$$

und können auf ihre Konstanz geprüft werden.

Nach diesen Formeln wurde Versuch 5 bei S. und B. Seite 179 neu berechnet. In diesem Versuche ist das Verhältnis [HClO]:

$:[ClO']$ ***sehr klein*** und demgemäß der Gang von ku^2 nach (I) sehr erheblich.

Versuch 5.

t_2-t_1	$a-x$	$10^4 ku^2$	π_1	π_1
—	0·0948	—	—	—
183	0·0862	5·20	(1310)	(1310)
162	0·0786	5·70	1500	1460
148	0·0721	5·83	1560	1530
873	0·0403	6·66	1450	1440
196	0·0350	7·19	1380	1370
2783	0·0042	7·62	(1310)	(1310)

Die Berechnung von π_1 und π_2 erfolgte aus dem ersten und letzten Wertepaare der Variablen x und t. Bei Berechnung der *ersten* Reihe π_1 wurde $b=0$, bei Berechnung der zweiten — gemäß den Notizen im Laboratoriumsjournal — $b=0{\cdot}00188$ gesetzt. Wahrscheinlich ist b ***noch größer***, weil zur Bereitung des Reaktionsgemisches möglicherweise eine gealterte Standardlösung verwendet wurde. Wie ersichtlich, ist der Wert von π_1 von der Wahl des b ziemlich unabhängig. Das rührt davon her, daß in dem Ausdruck für π_1 die zweiten Glieder der Differenzen gegenüber den ersten verschwindend klein sind und also $\pi_1 = \vartheta_2 : M_2$ wird, oder — mit anderen Worten — daß gegen Ende der Messung die Reaktion überwiegend nach dem Φ^3-Gesetz (I) erfolgt, wie zu erwarten ist.

Zum Unterschied von ku^2, das nach (I) berechnet wurde, ist π_1 *gangfrei*. Aus dem Mittelwerte:

$$\pi_1 = 1410 \tag{11}$$

berechnet sich ($u=0{\cdot}018$) für die FOERSTERsche Konstante:

$$k = 2{\cdot}19 \tag{12}$$

ein Wert, der *zwischen* 1·60 und 2·35 gelegen ist, welch letztere Werte sich aus dem ersten und letzten ku^2 der Tabelle berechnen.

Wir gehen nunmehr zur Berechnung der Reaktion (2) der unterchlorigen Säure in einer *gepufferten Lösung* über. Für einen Essigsäure-Acetatpuffer lautet die Bruttoreaktion:

$$HClO + A' \rightarrow HA + \tfrac{2}{3}\, Cl' + \tfrac{1}{3}\, ClO_3'. \tag{13}$$

Sind die Konzentrationen von HClO und A' einander gleich und $(a-x)$ und die der Essigsäure $(d+x)$, so lautet die Differentialgleichung nach (III):

$$\frac{k_2 \Delta (d+x)\, dx}{k_1 k_3 PQ (a-x)^4} + \frac{3\, dx}{2 k_1 P \Delta (a-x)(d+x)(B+x)} = dt, \qquad (14)$$

wenn Δ die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist, und integriert:

$$\lambda_1 R + \lambda_2 S = (t_2 - t_1) = \vartheta \qquad (15)$$

worin bedeuten:

$$R = \frac{a+d}{3}\left[\frac{1}{(a-x_2)^3} - \frac{1}{(a-x_1)^3}\right] - \frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x_2)^2} - \frac{1}{(a-x_1)^2}\right]$$

$$S = \frac{ln \frac{a-x_1}{a-x_2}}{(a+B)(a+d)} + \frac{ln \frac{x_2+d}{x_1+d}}{(a+d)(B-d)} + \frac{ln \frac{x_2+B}{x_1+B}}{(a+B)(d-B)}$$

oder für $B = d = 0$.

$$S = \frac{1}{a^2}\left[ln \frac{a-x_1}{a-x_2} + ln \frac{x_2}{x_1} + a\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right)\right].$$

Für die Koeffizienten gilt:

$$\lambda_1 = \frac{k_2 \Delta}{k_1 k_3 PQ} = \frac{\Delta}{K_1} = \frac{\Delta}{k \delta} \qquad (16)$$

$$\lambda_2 = \frac{3}{2 k_1 P \Delta} = \frac{3}{2 K_2 \Delta} = \frac{3 \delta}{2 \varkappa \Delta}. \qquad (17)$$

Sie berechnen sich abermals aus *zwei* Wertepaaren der Variablen x und t.

In dem Versuch 16 von S. und B. Seite 184 in *Essigsäure-Acetat* ist $a = 0{\cdot}2$ und $d = 0$. Die Konzentration des Chlorids ist klein und nicht bekannt. Sie wurde bei der Berechnung $b = 0$ gesetzt.

16. Versuch.

$t_2 - t_1$	$a-x$	$10^3 K_0$	λ_1	λ_1
—	0·1965	—	—	—
67	0·1776	3·09	(146)	—
159	0·1588	4·92	199	(144)
116	0·1504	5·79	171	157
94	0·1451	6·15	162	154
915	0·1187	6·86	(146)	(144)

Die auf der Basis des Φ^3-Gesetzes allein berechnete Konstante K_0 steigt stark an. In der ersten Reihe λ_1 wurde letztere Konstante aus dem *ersten* und letzten Wertepaare von x und t berechnet. Das Ergebnis ist nur ungenau, weil der Fehler in b stark ins Gewicht fällt. Das ist weniger der Fall, wenn λ_1 aus dem *zweiten* und letzten Wertepaar berechnet wird. Der Mittelwert aus den Werten von λ_1 der zweiten Reihe ist

$$\lambda_1 = 150 \tag{18}$$

und hieraus berechnet sich nach (16) für die FOERSTER-Konstante:

$$k = \frac{\Delta}{\lambda_1 \delta} = \frac{1{\cdot}86 \cdot 10^{-5}}{150 \cdot 5{\cdot}6 \cdot 10^{-8}} = 2{\cdot}2 \tag{19}$$

in Übereinstimmung mit (12).

Endlich wurde der *Phosphatversuch* 17 bei S. und B. Seite 185 neuberechnet. Hier ist $a = 0{\cdot}1$ und $d = 0{\cdot}5$.

17. Versuch.

$t_2 - t_1$	$a - x$	K_0	λ_1	λ_1	λ_1
—	0·09897	—	—	—	—
160	0·09147	0·292	(2·50)	(2·45)	(2·68)
184	0·08487	0·303	3·08	2·78	2·91
160	0·08027	0·321	2·99	2·79	2·87
931	0·06392	0·359	2·74	2·64	(2·68)
164	0·06202	0·396	(2·50)	(2·45)	2·47

Das K_0 steigt wieder an, die λ_1 sind mehr oder weniger konstant. Die erste Reihe λ_1 wurde mit $b = 0$ berechnet, die beiden anderen mit $b = 0{\cdot}0069$. Die λ_1 der beiden ersten Reihen wurden aus dem ersten und letzten Wertepaare, das λ_1 der dritten Reihe aus dem ersten und vorletzten Wertepaar von x und t berechnet. Die Unterschiede sind verschwindend, weil die Reaktion überwiegend nach dem Φ^3-Gesetz verläuft, das von der Chloridkonzentration unabhängig ist. Im Mittel ist

$$\lambda_1 = 2{\cdot}7 \tag{20}$$

und daher:

$$k = \frac{\Delta}{\lambda_1 \delta} = \frac{2{\cdot}0 \cdot 10^{-7}}{2{\cdot}7 \cdot 5{\cdot}6 \cdot 10^{-8}} = 1{\cdot}3 \tag{21}$$

in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit (12). Eine genauere kann in Ansehung der Elektrolytwirkung nicht erwartet werden.

Wie wir nach (16) aus λ_1, Δ und δ die FOERSTERsche Konstante k errechnet haben, so können wir aus letzterer und dem λ_1 umgekehrt die *Dissoziationskonstante* δ der unterchlorigen Säure nach:

$$\delta = \Delta u^2 \frac{\pi_1}{\lambda_1} \tag{22}$$

berechnen. Auf diese Art folgt aus den Versuchen 5 und 16:

$$\delta = 1{\cdot}86 \cdot 10^{-5} \cdot 0{\cdot}018^2 \cdot \frac{1410}{150} = 5{\cdot}67 \cdot 10^{-8}. \tag{23}$$

und aus den Versuchen 5 und 17:

$$\delta = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}018^2 \cdot \frac{1410}{2{\cdot}7} = 3{\cdot}35 \cdot 10^{-8}. \qquad (24)$$

Auf die nämliche Weise haben S. und B. schon seinerzeit die Konstante δ auf *kinetischem* Wege ermittelt. Während aber S. und B. zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante δ auf kinetischem Wege Geschwindigkeitskoeffizienten benützt haben, die einen *starken Gang* aufwiesen, haben wir *nunmehr* die Berechnung mit Hilfe von *gangfreien* Koeffizienten vorgenommen.

Die Gleichung (22) folgt aus dem Φ^3-Gesetz. Analog folgt aus dem Φ^2-Gesetz nach (10) und (17) die Beziehung:

$$\delta = \frac{\Delta}{u^3} \frac{\lambda_2}{\pi_2}. \qquad (25)$$

Der Gedanke, die Theorie der Zeitgesetze (III) und (V) auch an der Hand der Beziehung (25) experimentell zu überprüfen, ist naheliegend. Hiezu wäre folgendes zu bemerken.

Die Werte der Konstanten π_2 und λ_2 sind von der Anfangskonzentration des Chlorids *sehr stark abhängig.* Letztere ist in unseren Messungen *nicht* genau bekannt. Überdies folgt sie aus der Analyse — Bestimmung des Bleichhalogens und des Gesamthalogens nach Vernichtung des ersteren mit H_2O_2 — als *kleine* Differenz und also ungenau. Wenn aber auch die Chloridmenge zu Anfang genau bekannt wäre, so folgen auch dann π_2 und λ_2 als *kleine* Differenzen, denn die Reaktion geht vorwiegend nach dem Φ^3-Gesetz vor sich, so daß in (8) bzw. (15) annähernd $\pi_1 M = \vartheta$ bzw. $\lambda_1 R = \vartheta$ ist. Alsdann nähert sich der Quotient in (25) der unbestimmten Form $\lambda_2 : \pi_2 = 0 : 0$. Das vorliegende experimentelle Material ist daher zur *quantitativen* Überprüfung der Beziehung (25) *ungeeignet*, wohl aber geht aus ihm die *Vereinbarkeit* mit dieser Beziehung hervor.

Zur *zahlenmäßigen* Ermittlung der Konstanten des Φ^2-Gesetzes und ihrer *Überprüfung* nach (25) wären *neuerliche Messungen* anzustellen, die *erstens* in analytischer Hinsicht *möglichst genau* und deren Bedingungen *zweitens* derart gewählt sind, daß das zweite Glied im Nenner des allgemeinen Zeitgesetzes *möglichst groß* ausfällt. Solche Messungen sind an unserem Institute im Gange.

Übersehen wir zum Schlusse die eingangs erwähnte *Verschiedenheit der Zeitgesetze* der Halogenatbildung und ihre Ursache, so ist folgendes festzustellen. Aus einem *allgemeinen*, für *alle*

drei Halogene der Triade gültigen *Zeitgesetze* fließen das Φ^2-Gesetz *und* das Φ^3-Gesetz als *Grenzgesetze.* Was die Bildung von Halogenat aus *unterhalogeniger Säure* anlangt, so folgt diese Reaktion beim *Chlor* annähernd dem Φ^3-Gesetze, beim *Brom und Jod* dem Φ^2-Gesetze. Mit der *Vermehrung* der Acidität und der Halogenionkonzentration geht letzteres in das Φ^3-Gesetz über, gleichzeitig wird aber das Halogenhydrolysegleichgewicht nach der *Halogenseite* verlagert, so daß beim Brom und Jod das Φ^3-Gesetz erst unter solchen Bedingungen zu realisieren ist, unter welchen das *bleichende Halogen* nicht mehr als unterhalogenige Säure, sondern als *freies Halogen* bzw. *Trihalogenion* vorliegt. Andererseits wäre beim Chlor das Φ^2-Gesetz durch *Verminderung* der Acidität und der Chlorionkonzentration herbeizuführen. Man gelangt aber hiedurch in ein Gebiet, wo die unterchlorige Säure ganz überwiegend als *Anion* vorliegt und die Halogenatbildung nach *anderen Zeitgesetzen* statthat. Es sind das die Zeitgesetze der *„langsamen Reaktionen"* in *„alkalischer Lösung"*. Die Ursache der *Verschiedenheit* der *„einfachen Zeitgesetze"* der *raschen* Halogenatbildung liegt somit in der Verschiedenheit der *Werte* der Konstanten des *Halogenhydrolysegleichgewichtes* einerseits und des *Dissoziationsgleichgewichtes* der unterhalogenigen Säure andererseits, also in dem Gleichgewichte der raschen Reaktionen:

$$X_2 + H_2O \leqq H^{\cdot} + X' + HXO$$
$$HXO \leqq H^{\cdot} + XO'$$

Für die drei Halogene liegen die Konstanten des ersteren Gleichgewichtes um je 4 Zehnerpotenzen, die des zweiten mutmaßlich um einen ähnlichen Betrag auseinander. Beim Chlor sind daher diese Gleichgewichte relativ nach *rechts*, beim Brom und noch mehr beim Jod nach *links* verlagert.

Die Verschiedenheit ist also nur eine *quantitative* und *keine qualitative*, der Satz „natura non facit saltus" gilt auch für die Kinetik der drei Halogenbleichlaugen. Diese Erkenntnis ist der Gewinn aus einer langjährigen Beschäftigung mit dem Probleme, das ich im Jahre 1907 in Angriff genommen habe[9]. Die Möglichkeit der quantitativen Lösung des Problems war aber erst gegeben, als eine *Methode der rechnerischen Behandlung von Zwischenstoffreaktionen* gefunden war[10].

[9] A. Skrabal, Mh. Chem. **28** (1907) 319. Hier auch die älteste Literatur.
[10] A. Skrabal, Z. Elektrochem. **42** (1936) 228.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß sich die einzelnen Zeitgesetze der Kinetik der Halogenatbildung in Halogenbleichlaugen auf ein *allgemeines Zeitgesetz* zurückführen lassen, das durch Degenerierung in *Grenzzeitgesetze* übergeht. In den letzteren ist das *bleichende Halogen* entweder in der *zweiten* oder in der *dritten* Potenz seiner Konzentration vorhanden. Für die *Chlorreaktion* gilt das Zeitgesetz der *dritten* Potenz *angenähert*, und daher zeigen die nach letzterem berechneten Koeffizienten einen *Gang*. Auf Grund des *allgemeinen* Zeitgesetzes berechnen sich *gangfreie* Koeffizienten und aus letzteren die *Dissoziationskonstante* der unterchlorigen Säure in Übereinstimmung mit dem bekannten Werte dieser Gleichgewichtskonstante.

Verlauf der Chinolinsynthese bei Tetralylaminen

Das 7, 8-Tetramethylenchinolin

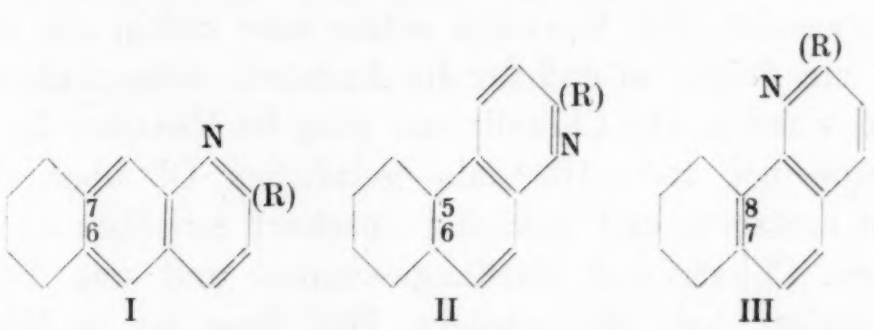
Von

J. LINDNER u. B. ZAUNBAUER

Aus dem pharmaz.-chem. Institut d. Universität Innsbruck

(Eingegangen am 7. 1. 1939. Vorgelegt in der Sitzung vom 12. 1. 1939)

Durch die Darstellungsmethode von α- und β-Tetralylamin nach GEORG SCHROETER[1] sind außer vielen anderen Derivaten des Tetrahydronaphthalins auch die Chinolin- und Chinaldinbasen in einfacher Weise zugänglich geworden, die an Stelle des dritten aromatischen Ringes der lange bekannten Naphthochinoline einen hydrierten Sechserring angegliedert enthalten.



Insbesonders konnten aus dem β-Tetralylamin im Gegensatze zum β-Naphthylamin auch die Tetrahydrobasen mit anthracenartiger Ringanordnung und auf dem Umweg über diese dann die rein aromatischen tricyklischen Verbindungen mit linearer Ringstellung gewonnen werden.

J. LINDNER hat behufs experimenteller Prüfung einer theoretischen Auffassung[2], die beim β-Tetralylamin die ausschließliche oder überwiegende Bildung des linearen Ringsystems erwarten ließ, mit MARA DJULGEROWA und ALFRED MAYR[3] sowie mit MAX STAUFER[4] die Chinaldine I und II (R = CH_3) dargestellt und

[1] LIEBIGS Ann. Chem. **426** (1922) 17.

[2] Vgl. die Arbeit von J. LINDNER und M. STAUFER, Anm. 4.

[3] Mh. Chem. **44** (1923) 337.

[4] Mh. Chem. **46** (1925) 231.

untersucht und auf dem Wege über I das l-Methylanthrapyridin gewonnen. Zur Ergänzung wurde mit ALFRED SIEGEL[5] auch das Chinaldin III hergestellt. Kurz vorher gelangten JULIUS v. BRAUN und HEINRICH GRUBER[6] vom β-Tetralylamin zu den Chinolinbasen (R = H) I und II und von I zum rein aromatischen Anthrapyridin. Von den sechs möglichen Verbindungen fehlte noch das 7, 8-Tetramethylenchinolin III (R = H).

Nach der Absicht J. LINDNERS bildet die Entstehung dieser letzteren Base bei der Chinolinsynthese, da ihr zufolge der α-Stellung der Aminogruppe nur die anguläre Formel zukommen kann, einen weiteren Beweis für die Tatsache, daß die Anlagerung eines aromatischen Ringes an das Naphthalinsystem in angulärer Anordnung durch die vorangehende Hydrierung zum Tetralinsystem nicht behindert wird. Experimentell war die Herstellung und Untersuchung der Verbindung eine einfache Übungsaufgabe, doch dürfte die Mitteilung als Ergänzung zur Kenntnis der Körpergruppe berechtigt sein.

α-Amino-tetralin, gewonnen durch Nitrieren von Tetralin und Trennung der Nitrokörper nach G. SCHROETER, wurde ganz nach den Angaben von J. v. BRAUN und H. GRUBER der Chinolinsynthese unterworfen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Auf 32 *g* Amin wurden 64 *g* Glycerin, 57 *g* Schwefelsäure, 16 *g* Nitrobenzol verwendet. Die Reaktion setzte sehr heftig ein und hatte Verluste zur Folge, so daß für die Ausbeute keine Anhaltspunkte gewonnen wurden. Die Chinolinbase ging im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 165—168° als gelbliches Öl über, das beim Abkühlen erstarrte und zunächst unscharf zwischen 15 und 20°, aus reinem Chlorhydrat zurückgewonnen und aus Petroläther umkristallisiert bei 26° schmolz. Die Base ist in Wasser unlöslich, in Äther, Alkohol, Aceton und dgl. leicht löslich und scheidet sich aus Petroläther körnig kristallinisch, oft in Rosettenform aus.

Das Chlorhydrat kann durch Eindampfen der Base mit konzentrierter Salzsäure erhalten und aus Alkohol umkristallisiert werden. Man erhält es in Form farbloser Nadeln, die sich bei 195° zu bräunen beginnen und bei ~215° unter Schwarzfärbung schmelzen.

Das Pikrat, aus alkoholischer oder ätherischer Lösung gefällt, ließ sich aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren und trat dabei in Form eines Filzes von feinen Kristallnadeln auf. Es schmilzt bei 186° und zeigt die zu erwartende reine Gelbfärbung.

---

[5] Mh. Chem. **46** (1925) 225.

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 1710.

3·739 *mg* Sbst.: CO_2 5·304 n/10, H_2O 2·618 n/10. — 4·268 *mg* Sbst.: H_2O 3·025 n/10.
$C_{13}H_{13}N$. Ber. C 85·19, H 7·16.
Gef. „ 85·11, „ 7·06, 7·15.

Der Vergleich der drei isomeren Tetramethylenchinoline ergibt

	Freie Base			Pikrat			Chlorid		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Schmelzpunkt	71—72	158	26	269·5	207	186	177	236	215 ?

Hydrinden-Derivate. II

Einfache Substitutionsprodukte

Von

J. Lindner, F. Schmitt u. B. Zaunbauer

Aus dem pharmaz.-chem. Institut d. Universität Innsbruck

(Eingegangen am 7. 1. 1939. Vorgelegt in der Sitzung vom 12. 1. 1939)

A. Vorbemerkungen zu den Mitteilungen über Hydrinden-Derivate

In einer Arbeit, die als Mitteilung I über Hydrindenderivate zählen soll, zeigte J. Lindner und J. Bruhin[1] schon im Jahre 1927, daß sich α- und β-Nitrohydrinden, die bei der Nitrierung des Kohlenwasserstoffes in Mischung auftreten, durch fraktionierte Destillation und Auskristallisieren unschwer trennen und in einheitlicher Form gewinnen lassen. Dadurch war im Wege der üblichen synthetischen Methoden eine große Reihe von Hydrindenabkömmlingen zugänglich gemacht.

Der Ausgangspunkt der einschlägigen vorangegangenen und nachfolgenden Arbeiten war theoretischer Art. Erwägungen über die Konstitution des Benzols[2] und über ihre Auswirkung beim Auftreten polyzyklischer Verbindungen hatten zur Herstellung der Chinaldinderivate und einiger Chinolinderivate des 6-Aminotetrahydrochinolins, 6-Amino-kairolins[3], sowie des 5- und 6-Aminotetralins[4] geführt. Diese Untersuchungen sollten auf die homologen Amino-hydrinden ausgedehnt werden. Der Besitz der beiden Amine führte dann auch zur Herstellung und Beschreibung einer Reihe leicht zugänglich gewordener, bisher unbekannter oder aber nur auf Umwegen erhältlicher Verbindungen des Hydrindens, für welch letztere zum Teil eine Bestätigung der

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 435.

[2] Vgl. J. Lindner und M. Staufer, Mh. Chem. **46** (1925) 231.

[3] J. Lindner, Mh. Chem. **42** (1921) 421.

[4] J. Lindner, M. Djulgerowa und A. Mayr, Mh. Chem. **44** (1923) 337; J. Lindner und M. Staufer. Mh. Chem. **46** (1925) 231; J. Lindner und A. Siegel. Mh. Chem. **46** (1925) 225; J. Lindner und B. Zaunbauer. s. vorangehende Arbeit.

Konstitutionsformel erwünscht war. An den Untersuchungen war eine größere Anzahl Mitarbeiter beteiligt, die einfachere präparative Arbeiten zum Teil neben anderen Aufgaben durchführten. Die Veröffentlichung der Ergebnisse hat durch die eingehende Beschäftigung des erstgenannten Autors mit Fragen analytischer Art (s. u.) eine weitgehende Verzögerung erfahren.

In der Entwicklung des alten chemischen Problems, das die Konstitution des Benzols zum Gegenstande hat, ist seit dem Erscheinen der oben angeführten Abhandlungen durch das Eingreifen physikalischer Untersuchungsmethoden eine unerwartete Wendung eingetreten. Es ist für den zünftigen Chemiker herkömmlicher Einstellung nicht leicht möglich, auf die von ihm zutage geförderten Tatsachen chemischer Art jene Kriterien anzuwenden, die von Physikern nach röntgenographischen Methoden, nach Maßgabe der Ramanspektren oder auf Grund quantentheoretischer Überlegungen gewonnen wurden. In den folgenden Mitteilungen sollen zunächst die rein sachlichen chemischen Ergebnisse der Untersuchungen gebracht und anschließend der Versuch unternommen werden, eine theoretische Auslegung dafür zu geben.

Die Elementaranalysen sind, soweit sie den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt betreffen, nach dem von J. LINDNER selbst ausgearbeiteten maßanalytischen Verfahren ausgeführt worden in den älteren Arbeiten nach dem „Halbmikro"-Verfahren[5] von 1925 mit 15 bis 20 *mg* Substanz, später mit 3—4 *mg* Analysensubstanz, zum Teil aber auch mit 1 *mg*, nach dem weiter entwickelten Mikroverfahren, das in einer Monographie[6] vom Jahre 1935 ausführlich beschrieben ist.

B. Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial stand uns, wie bei der ersten einschlägigen Arbeit, Inden von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich zur Verfügung, das uns von den deutschen Hydrierwerken A. G. in Berlin-Charlottenburg in entgegenkommender Weise zu Hydrinden reduziert wurde. In gleicher Weise wie vormals wurde das Hydrinden auch stets wieder einer

[5] J. LINDNER, Z. analyt. Ch. **66** (1925) 305.

[6] J. LINDNER, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin 1935.

Reinigung durch Schütteln mit Schwefelsäure, Waschen und Destillieren unterworfen.

Das Nitrieren wurde ebenfalls im allgemeinen wie von LINDNER und BRUHIN (a. a. O). vorgenommen. Ausgiebige Kühlung erwies sich einerseits als notwendig, insbesondere muß auch stets zum Schluß der Nitrierung unter weiterer Kühlung und Rührung Wasser zugetropft und die Nitriermischung auf diese Weise verdünnt werden, bevor man Erwärmung auf Zimmertemperatur eintreten läßt. Andererseits bewirkt jedoch starke Kühlung beim Fortschreiten der Reaktion ein zunehmendes Ausscheiden von Nitroprodukten, wodurch die Wirkung des Rührens vermindert und das Auftreten harziger Nebenprodukte veranlaßt werden kann. Die Aufarbeitung war in solchen Fällen sehr erschwert, weil im Scheidetrichter die klare Trennung von Nitroverbindung und verdünnter Säure nicht eintritt, außerdem erfährt die Ausbeute eine bedeutende Verminderung. Um dem Übelstande vorzubeugen, bewährte sich zufolge einer später erscheinenden Arbeit mit W. MIGNON die Maßnahme ausgezeichnet, dem Hydrinden bei der Nitrierung ein gleiches Volumen Leichtbenzin zuzusetzen, wodurch die Mischung bis zum Schlusse entsprechend dünnflüssig erhalten und die Bildung von Harzen vollständig vermieden wird. Die Ausbeute an Nitroprodukt konnte damit auf 84% der Theorie gesteigert werden (70% bei LINDNER und BRUHIN).

Die langwierige Wasserdampfdestillation kann vermieden und der durch Waschen von Säure befreite Nikrokörper unmittelbar im Vakuum destilliert werden, umsomehr, wenn verharzte Produkte nicht zugegen sind. Andernfalls kann eine stürmische Zersetzung des letzten schwerflüchtigen Kolbeninhaltes eintreten.

Bei der Trennung der beiden Isomeren haben sich keine wesentlichen neuen Erfahrungen gegenüber den Feststellungen von J. LINDNER und J. BRUHIN ergeben, desgleichen auch nicht bei ihrer Reduktion zum α- und β-Aminohydrinden, die stets in wässerig-alkoholischer Lösung mit Eisenpulver (und Eisenchlorid) vorgenommen wurde.

In der Arbeit von LINDNER und BRUHIN wurden bereits behandelt:

α- und β-Nitrohydrinden
α- und β-Aminohydrinden
α- und β-Acetaminohydrinden.

α- und β-Oxyhydrinden, C_9H_9-OH

Die beiden Phenole sind bereits bekannte Verbindungen und wurden zuerst von J. MOSCHNER[7] aus den Hydrindensulfosäuren, später auch schon aus den Aminen[8] gewonnen. Über die letzteren können sie heute auf dem üblichen Wege durch Diazotieren und Erwärmen der Lösung leicht und in guter Ausbeutung hergestellt werden. Sie zeigen phenolartigen Geruch und nehmen an der Luft allmählich eine rötliche Färbung an. Zum Zwecke der Reinigung destilliert, gingen sie im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 115—120° über. Der Schmp. wurde für das β-Oxyderivat zu 55° (nach einer Beobachtung 57°) in Übereinstimmung mit den älteren Angaben gefunden. Das α-Oxyderivat schmolz bei 49—51°, nach GOTH bei 47—51°, während es MOSCHNER als nicht erstarrendes Öl beschrieb.

Das α-Oxyhydrinden wurde aus Petroläther in großen, ausgezeichnet entwickelten Kristallen erhalten. Eine kristallographische Untersuchung, die von Dr. A. KOFLER in freundlichem Entgegenkommen ausgeführt wurde, ergab: Flächenreiche, kurzprismatische Kristalle, im mikroskopischen Präparat zwei Arten der Auflagerung, beide mit schiefer Auslöschung. Optisch zweiachsig, positiv, triklines System.

Für β-Oxyhydrinden: Stengelige Kristalle mit gerader Auslöschung, geringe Doppelbrechung, optisch einachsig, positiv.

α- und β-Acetoxyhydrinden, C_9H_9-$OCOCH_3$

Die beiden Essigsäureester konnten aus den Phenolen in einfacher Weise durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Mitwirkung von Natriumacetat oder eines Tropfens Schwefelsäure oder auch durch Behandeln mit Acetylchlorid in benzolischer Lösung erhalten werden. Sie stellen nach der Vakuumdestillation farblose, schwer bewegliche Flüssigkeiten von eigenartigem, angenehmen Geruch dar und können durch starkes Abkühlen, oft nach hartnäckiger Unterkühlungserscheinung, zum Erstarren gebracht werden.

α-Acetoxyprodukt konnte aus Alkohol und Petroläther gut umkristallisiert werden und trat in nadelförmigen Kristallen auf; Schmp. 30—32°.

---

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 1258 und **33** (1900) 739, vgl. auch J. DÜNKELSBÜHLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **33** (1900) 2895.

[8] Vgl. W. BORSCHE und G. JOHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 656 und ERICH GOTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1459.

β-Acetoxyhydrinden erstarrte bei starker Abkühlung zu einer strahligen Kristallmasse, Schmp. 17—18°.

a) 4·047 *mg* α-Acetoxyhydrinden: CO_2 5·061 n/10, H_2O 2·754 n/10.
b) 3·911 *mg* β-Acetoxyhydrinden: „ 4·897 n/10, „ 2·666 n/10.

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 74·96, H 6·87.
Gef. a) „ 75·03, „ 6·86.
b) „ 75·05, „ 6·87.

α- und β-Methoxyhydrinden, C_9H_9-OCH_3

Die beiden Methyläther wurden bereits von J. Moschner[9] aus den Phenolen gewonnen. Die neuerliche Herstellung durch Methylieren mit Dimethylsulfat lieferte aromatisch riechende, schwer bewegliche Flüssigkeiten, deren Siedepunkte den Angaben Moschners entsprachen. Durch starkes Abkühlen konnte das α-Methoxyhydrinden schließlich in eine bei —12° schmelzende Kristallmasse übergeführt werden, dagegen gelang es trotz langer Bemühungen nicht, das β-Methoxyderivat zum kristallinischen Erstarren zu bringen.

α- und β-Hydrindencarbonsäure, C_9H_9-COOH

Von den zwei isomeren Carbonsäuren konnte die letztere mit β-Stellung schon von L. Gattermann[10], von J. v. Braun, G. Kirschbaum und H. Schuhmann[11], sowie von W. Borsche und M. Pommer[12], ferner von W. Borsche und A. Bodenstein[13] auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Die α-Carbonsäure wurde anscheinend noch nicht einheitlich gefaßt[14]. Von den Aminen ausgehend sind beide Verbindungen im Wege der Sandmeyerschen Reaktion leicht zugänglich. Neben dem Nitril als Zwischenprodukt treten, wenn beim Diazotieren nicht sorgfältig gekühlt wurde, merkliche Mengen von Oxyhydrinden auf. Das Reaktionsprodukt der Einwirkung von Kupfercyanürlösung auf das Diazoniumchlorid wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und durch Schütteln mit Lauge vom Phenol befreit. Die Nitrile wurden nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Lösungsmittels in fester Form erhalten und zur Verseifung mit halbverdünnter Schwefelsäure am Rück-

[9] Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 1259 und **33** (1900) 740.
[10] Liebigs Ann. Chem. **347** (1906) 386.
[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 1159.
[12] Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921) 107.
[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1914.
[14] Vgl. J. v. Braun, G. Kirschbaum und H. Schuhmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 1160.

flußkühler gekocht. Behufs Reinigung der gewonnenen, in fester Form von der wässerigen Flüssigkeit sich abscheidenden Säure wurden verschiedene Wege eingeschlagen, wie Lösen mit Lauge, Filtrieren, Entfärben mit Tierkohle und Ausscheiden mit Salzsäure, oder wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol, Chloroform, Benzol. Förderlicher als diese Methoden, die nur langsam zu einer analysenreinen Substanz führten, erscheint der Vorgang der Sublimation, der rasch ein rückstandfreies und rein weißes Produkt liefert.

Beide Verbindungen sind in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol leicht, in Wasser schwer löslich und scheiden sich aus den Lösungen in Form von Täfelchen aus, die beim α-Derivat häufig zu Aggregaten verwachsen auftreten.

Schmp. der α-Carbonsäure 155°, der β-Carbonsäure 183—184°, letzterer in Übereinstimmung mit BORSCHE und Mitarbeitern.

a) 13·592 *mg* α-Carbonsäure: CO_2 16·78 n/10, H_2O 8·44 n/10.
b) 3·760 *mg* α- „ „ 4·635 n/10, „ 2·290 n/10.
c) 3·944 *mg* β- „ „ 4·859 n/10, „ 2·430 n/10.

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74·03, H 6·21.
Gef. a) „ 74·07, „ 6·24.
b) „ 73·96. „ 6·14.
c) „ 73·92, „ 6·21.

α- und β-Hydrinden-carbonsäurenitril, C_9H_9-CN

Beide Nitrile wurden nach obiger Angabe als Zwischenprodukte erhalten. Der Schmp. des α-Nitrils (nicht vollständig gereinigt) lag bei 43—47°, jener des β-Nitrils bei 31°.

α- und β-Hydrindencarbonsäureamid, C_9H_9-$CONH_2$

Das α-Carbonsäureamid wurde ganz nach den Angaben von H. MEYER[15] hergestellt, indem ungefähr 0·5 *g* α-Carbonsäure verrieben und im Röhrchen mit einer mehrfachen Menge von Thionylchlorid bis zum Auflösen erwärmt, darauf das überschüssige Reagens verflüchtigt wurde. Das syrupöse Säurechlorid wurde mit Benzol in ein Schälchen gespült und in einen Exsiccator mit festem Ätzkali und Paraffin gestellt. Das Chlorid wurde ohne Reinigung nach GATTERMANN mit Ammoniumcarbonat verrieben und auf dem Wasserbad erwärmt, das erhaltene Amid aus Wasser und Benzol umkristallisiert.

α-Hydrindencarbonsäureamid kristallisiert in Nadeln, die unter dem Mikroskop aus Plättchen zusammengesetzt erscheinen,

[15] Mh. Chem. 22 (1901) 111.

ist in Benzol leicht, in Wasser schwer löslich, der Schmp. liegt bei 171·5°.

3·897 *mg* Sbst.: CO_2 4·834 n/10, H_2O 2·672 n/10. — 5·134 *mg* Sbst.: 0·409 cm^3 N_2 (710 *mm*, 20°).

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. C 74·49, H 6·88, N 8·69.
Gef. „ 74·43, „ 6·91, „ 8·67.

Das Amid der β-Hydrindencarbonsäure haben schon J. v. Braun, G. Kirschbaum und H. Schuhmann[16] und später W. Borsche und G. John[17] in der Hand gehabt. Zur neuerlichen Herstellung wurde von β-Hydrindencarbonsäurenitril ausgegangen, das nach dem Verfahren von Br. Radziscewski[18] in das Amid übergeführt wurde. 0·6 *g* Nitril wurden mit 40 cm^3 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und 10 cm^3 n/1 Kalilauge 2 Stunden im Wasserbad auf 40—70° erwärmt. Das nach dem Abkühlen auskristallisierende Amid zeigte beim Umkristallisieren aus Wasser noch einen Gehalt an Nitril, der durch neuerliche Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd vollständig in das Amid verwandelt wurde. Zur Reinigung wurde dann aus Wasser und Benzol umkristallisiert.

Das β-Carbonsäureamid wurde schließlich in Form seidenglänzender Nädelchen erhalten, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Wasser, Schmp. 143·5° (um einige Grade höher als nach den bisherigen Angaben).

4·222 *mg* Sbst.: CO_2 5·242 n/10, H_2O 2·866 n/10. — 4·873 *mg* Sbst.: 0·389 cm^3 N (711 *mm*, 21°).

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. C 74·49, H 6·88, N 8·69.
Gef. „ 74·49, „ 6·84, „ 8·66.

---

[16] Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 1160.
[17] Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 658.
[18] Ber. dtsch. chem. Ges. **18** (1885) 355.

Über die Kontinuität der Bleichlaugenkinetik

Von

A. Skrabal

ordentl. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 11. 1. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 1. 1939)

In den Lösungen von unterhalogeniger Säure und ihren Salzen verlaufen die *Disproportionierungen*:

$$3\,HXO \rightarrow 3\,H^{\cdot} + 2\,X' + XO_3' \qquad (1)$$

$$3\,XO' \rightarrow 2\,X' + XO_3' \qquad (2)$$

als Zeitreaktionen, die mit einem *Rückgang des Bleichvermögens* verbunden sind, da die Halogenate weniger wirksam sind als die Hypohalogenite. Mit X ist ein Halogen der Triade ClBrJ bezeichnet.

Wenn die Acidität der Lösung entsprechend *groß* ist, ist (1) *alleinige Bruttoreaktion,* und die unterhalogenige Säure verschwindet nach dem *Zeitgesetze*:

$$\frac{-d[HXO]}{dt} = \frac{[H^{\cdot}][X'][HXO]^3}{\Lambda_1[H^{\cdot}]^2[X'] + \Lambda_2[HXO]}, \qquad (I)$$

wo Λ_1 und Λ_2 nach:

$$\Lambda_1 K_1 = 1 \qquad \Lambda_2 K_2 = 1 \qquad (3)$$

reziproke Geschwindigkeitskoeffizienten sind.

Ist hingegen die Acidität entsprechend *gering*, so ist (2) *alleinige Bruttoreaktion*, und da das Gleichgewicht zwischen der unterhalogenigen Säure und ihrem Ion ein *laufendes* ist, so folgt aus (1) für das *Zeitgesetz* der Reaktion (2):

$$\frac{-d[XO']}{dt} = \frac{[H^{\cdot}]^3[X'][XO']^3}{\delta^2\{\delta\Lambda_1[H^{\cdot}][X'] + \Lambda_2[XO']\}}, \qquad (II)$$

wo δ die Dissoziationskonstante der unterhalogenigen Säure ist.

Die Reaktion (2) ist aber auch in jenen Lösungen Bruttoreaktion, die aus Hypohalogenit und unterhalogeniger Säure bereitet sind, und zwar insolange, als [XO′] gegenüber [HXO] noch kommensurabel ist. Weil in diesen Lösungen die Acidität nach:

$$[H^{\cdot}][XO'] = \delta[HXO] \qquad (4)$$

definiert ist, so folgt für ihre Kinetik aus (I) oder (II):

$$\frac{-d[XO']}{dt} = \frac{\delta[X'][HXO]^3[XO']}{\delta^2\Lambda_1[X'][HXO] + \Lambda_2[XO']^2} \qquad (III)$$

wo $[HXO] = u = konst.$ ist, da HXO in der Bruttogleichung (2) *nicht* aufscheint.

Die Bleichlaugen können als wirksamen Bestandteil auch *freies Halogen* und Polyhalogenion — vor allem *Trihalogenion* — enthalten. Die Konzentration Φ des *bleichenden Hologens* setzt sich daher nach:

$$\Phi = [X_3'] + [X_2] + [HXO] + [XO'] \qquad (5)$$

zusammen[1]. Wenn in dieser Summe *ein* Glied *groß* ist gegenüber allen anderen, so können letztere *vernachlässigt* werden, und die Disproportionierung verläuft nach *einer* Bruttoreaktion. Eine *einzige* Bruttoreaktion liegt aber auch dann vor, wenn von den Gliedern der Gleichung (5) nur *eines variabel,* die anderen verschwindend klein oder *konstant* sind, weil letztere in der *Zeitableitung* von Φ ebenso *verschwinden* wie die zu vernachlässigenden Glieder. Ein Beispiel ist die Chloratbildung in der Lösung von HClO und ClO′. Die beiden ersten Glieder in (5) sind verschwindend *klein,* das dritte groß und *konstant,* das vierte groß und *variabel.* Die Zeitableitung von Φ ist alsdann durch die von $[XO']$ gegeben, entsprechend dem Verlauf von (2) als *einzige* Bruttoreaktion. Noch klarer sieht man vom Standpunkt der Theorie der „*Zwischenstoffreaktionen*“[2]. Die Glieder der Summe (5), welche verschwindend *klein* sind, sind „*Instabile*“, die anderen, die *nicht* vernachlässigt werden dürfen, „*Stabile*“. Die *Instabilen* können in den „Teilreaktionen“ aufscheinen — und nach dem angenommenen Reaktionsmechanismus tun sie es auch — aber in dem *Zeitgesetz der Bruttoreaktion* — hier die Gleichung (III) — müssen sie *fehlen.* Die *Stabilen* können in dem *Zeitgesetz* aufscheinen. Treten sie auch in den *Bruttoreaktionen* auf, so sind sie „*Reaktanten*“ und von *veränderlicher* Konzentration. Treten

---

[1] Eine solche Summierung hat das Bestehen eines „*Gesamtumsatzes*“ zur Voraussetzung, alle Glieder der Summe müssen mit demselben Maßstab meßbar sein, und ihre Einheiten müssen derart gewählt werden, daß sie diesem Maßstab entsprechen. In unserem Falle ist die *gewählte Einheit* — Mol je Liter — eine geeignete, denn *jeder* der vier Stoffe erzeugt je Mol *gleichviel* Halogenat. Die Menge des gebildeten Halogenats entspricht dem *Gesamtumsatze.* Vgl. A. Skrabal, Oesterr. Chem.-Ztg. **41** (1938) 32.

[2] Vgl. u. a. A. Skrabal, Z. Elektrochem. **42** (1936) 228.

sie *nur* im Zeitgesetz auf — wie etwa HXO in dem Zeitgesetz (III) — so sind sie *„Katalysatoren"* von *konstanter* Konzentration.

Die einzelnen Formen des Bleichhalogens in (5) sind voneinander nicht unabhängig, sondern miteinander durch das Gleichgewicht (4) und die *Gleichgewichte:*

$$[HXO][X'][H^{\cdot}]=\sigma[X_2[\tag{6}$$

$$[X_2][X']=\tau[X_3'] \tag{7}$$

verknüpft. Sie berechnen sich somit aus Φ nach:

$$\left.\begin{array}{ll} \Psi[X_3']=[H^{\cdot}]^2[X']^2\Phi & \Psi[X_2]=\tau[H^{\cdot}]^2[X']\Phi \\ \Psi[HXO]=\tau\sigma[H^{\cdot}]\Phi & \Psi[XO']=\tau\sigma\delta\Phi \end{array}\right\} \tag{8}$$

worin bedeutet:

$$\Psi=[H^{\cdot}]^2[X']^2+\tau[H^{\cdot}]^2[X']+\tau\sigma[H^{\cdot}]+\tau\sigma\delta \tag{9}$$

Sowie *eines* der Glieder in (9) größer ist gegenüber allen anderen, liegt das Bleichhalogen in einer *einzigen* Form vor.

Führen wir [HXO] bzw. [XO'] aus (8) in eine der Zeitgleichungen (I) bis (III) ein, so resultiert die *allgemeine Gleichung:*

$$\frac{-d\Phi}{dt}=\frac{\tau^3\sigma^3[H^{\cdot}]^3[X']\Phi^3}{\Psi^2\{\Psi\Lambda_1[H^{\cdot}][X']+\tau\sigma\Lambda_2\Phi\}} \tag{IV}$$

Die Zeitgesetze (I) bis (III) sind Sonderformen dieses *allgemeinen Zeitgesetzes* und der Beziehungen (5), (8) und (9).

Weitere Sonderformen sind das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[X_2]}{dt}=\frac{\sigma^3[X_2]^3}{[H^{\cdot}][X']\{\Lambda_1[H^{\cdot}]^3[X']^2+\sigma\Lambda_2[X_2]\}} \tag{V}$$

der Bruttoreaktion:

$$3X_2+3H_2O\rightarrow 6H^{\cdot}+5X'+XO_3' \tag{10}$$

und das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[X_3']}{dt}=\frac{\tau^3\sigma^3[X_3']^3}{[H^{\cdot}][X']^3\{\Lambda_1[H^{\cdot}]^3[X']^3+\tau\sigma\Lambda_2[X^{3'}]\}} \tag{VI}$$

der Bruttoreaktion:

$$3X_3'+3H_2O\rightarrow 6H^{\cdot}+8X'+XO_3' \tag{11}$$

Es wäre verfehlt, die *allgemeine* Gleichung (IV) als die einer *Nebenwirkung* im *üblichen Sinne* aufzufassen, denn die Reaktanten *dieser* Nebenwirkung — die einzelnen Formen des Bleichhalogens — sind wie gesagt voneinander *nicht unabhängig*, wie das bei gewöhnlichen Nebenreaktionen der Fall ist, sondern sie sind miteinander durch die Gleichgewichtsbeziehungen (4), (6)

und (7) *verknüpft*. Bei den Vorgängen, die statthaben, wenn man bleichendes Halogen mit einer Lösung von entsprechender Acidität zusammenbringt, handelt es sich um eine *Zweiaktreaktion*[3]. Im *ersten*, sehr *raschen* Reaktionsakte verlaufen *zwischen* den Formen des Bleichhalogens Vorgänge, die zu den Gleichgewichten (4), (6) und (7) führen. In dem darauffolgenden *zweiten langsamen* Reaktionsakte reagieren die Formen des Bleichhalogens unter *Aufrechterhaltung* der Gleichgewichte (4), (6) und (7), die nunmehr *laufende* Gleichgewichte sind, nach dem Zeitgesetze (IV) zu Halogenid und Halogenat.

Die Umsätze nach den Nebenreaktionen des *zweiten* Reaktionsaktes werden daher nicht nur von den Umsatzvariablen der letzteren, sondern auch von den Gleichgewichtsbeziehungen bestimmt. Das Ergebnis der Rechnung[4] ist eine derart komplizierte Differentialgleichung, daß man mit ihr rechnerisch und experimentell nichts anzufangen vermag. Die Notwendigkeit der Einführung von Gleichgewichtsbeziehungen in den kinetischen Ansatz entfällt, wenn der Vorgang nach einer *einzigen Bruttogleichung* verläuft. Die laufenden Konzentrationen folgen alsdann aus der Stöchiometrie der Bruttoreaktion *allein*, und es resultieren *einfache* Ansätze, die leicht zu integrieren und experimentell überprüfbar sind. Das Hinarbeiten auf eine *einzige* Bruttoreaktion ist immer erfolgverbürgend.[5]

Die bisher angeführten Bruttoreaktionen sind nicht die einzigen, die im Experimente zu beobachten sind. So haben vor etwa hundert Jahren J. L. Gay-Lussac und namentlich A. W. Williamson[6] gezeigt, daß Chloride auf unterchlorige Säure unter Bildung von Chlor und Chlorat einwirken. Die Reaktion erfolgt nach der *Bruttogleichung:*

$$6\,HClO + Cl' \rightarrow 3\,H_2O + 3\,Cl_2 + ClO_3'. \qquad (12)$$

Diese Bruttoreaktion läßt sich auf *einen* der bisher erwähnten Bruttovorgänge als *Zeitvorgang* und auf die *raschen* Reaktionen als *laufende Gleichgewichte* zurückführen. Letztere sollen durch das Zeichen $\leqq$ gekennzeichnet werden. Bei der *Addition* der Einzelgleichungen fallen die Instabilen, das sind die in der Gleichung (12) *nicht* aufscheinenden Stoffe, heraus, und es re-

[3] Vgl. A. Skrabal, Z. Elektrochem. **43** (1937) 309.

[4] A. Skrabal und R. Skrabal, Mh. Chem. **71** (1938) 251 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146** (1938) 697.

[5] Vgl. z. B. A. Skrabal u. A. M. Hugetz, Mh. Chem. **47** (1926) 17.

[6] Über die ältere Literatur siehe A. Skrabal, Mh. Chem. **28** (1907) 319.

sultiert die Gleichung (12) als Bruttogleichung. Entsprechend den drei Bruttovorgängen (1), (2) und (10) sind drei Schemata möglich, die zu (12) als Bruttoergebnis führen:

$$\left.\begin{array}{r} 3\,HClO \rightarrow 3\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + ClO_3' \\ 3(HClO + H^{\cdot} + Cl' \leqq H_2O + Cl_2) \end{array}\right\} + \qquad (13)$$

$$\left.\begin{array}{r} 3(HClO + Cl' \leqq Cl_2 + OH') \\ 3(HClO + OH' \leqq ClO' + H_2O) \\ 3\,ClO' \rightarrow 2\,Cl' + ClO_3' \end{array}\right\} + \qquad (14)$$

$$\left.\begin{array}{r} 6(HClO + Cl' \leqq Cl_2 + OH') \\ 3\,Cl_2 + 3\,H_2O \rightarrow 6\,H^{\cdot} + 5\,Cl' + ClO_3' \\ 6(H^{\cdot} + OH' \leqq H_2O) \end{array}\right\} + \qquad (15)$$

Das *Gesamtergebnis* ist stets der Verlauf der Chloratbildung nach der stöchiometrischen Gleichung (12).

Wenn aus bleichendem Halogen *ein* Mol Halogenat entstehen soll, so müssen *drei* Mole Bleichhalogen in Reaktion treten. In den vorstehenden Schemata sind es drei *identische* Mole. Sie können aber auch *verschiedene* Mole sein. Als *Beispiele* führe ich zwei Schemata an:

$$\left.\begin{array}{r} HClO + Cl' \leqq Cl_2 + OH' \\ HClO + OH' \leqq ClO' + H_2O \\ 2\,HClO + ClO' \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + ClO_3' \\ 2(H^{\cdot} + Cl' + HClO \leqq H_2O + Cl_2) \end{array}\right\} + \qquad (16)$$

$$\left.\begin{array}{r} 4(HClO + Cl' \leqq Cl_2 + OH') \\ 2\,HClO + Cl_2 + H_2O \rightarrow 4\,H^{\cdot} + 3\,Cl' + ClO_3' \\ 4(H^{\cdot} + OH' \leqq H_2O) \end{array}\right\} + \qquad (17)$$

Wie wir bisher *alle* Bruttoreaktionen und ihre Zeitgesetze auf *einen Bruttovorgang* (1) und *sein Zeitgesetz* (I) zurückgeführt haben, so läßt sich auch das Zeitgesetz der Reaktion (12) als Bruttovorgang auf die Zeitgleichung (I) zurückführen, denn in den Schemata (13) bis (15) sind als *Zeitvorgänge* die bereits erledigten Reaktionen enthalten. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß dasselbe für die Zeitvorgänge in (16) und (17) zutrifft, weil die einzelnen Formen des Bleichhalogens annahmegemäß miteinander durch laufende Gleichgewichte verknüpft sind.

Wir wollen die *gestellte Rechenaufgabe*, die Aufdeckung des Zeitgesetzes der Bruttoreaktion (12), an der Hand des Schemas

(13) lösen. Die beiden Teilreaktionen und ihr Bruttoergebnis bringen wir auf die Form:

$$\left.\begin{aligned} HXO &\rightarrow H^{\cdot} + \tfrac{2}{3}X' + \tfrac{1}{3}XO_3' \\ HXO + H^{\cdot} + X' &\leq H_2O + X_2 \end{aligned}\right\} + \qquad \begin{matrix}(18)\\(19)\end{matrix}$$

$$2HXO + \tfrac{1}{3}X' \rightarrow H_2O + X_2 + \tfrac{1}{3}XO_3'. \qquad (20)$$

Die Einheiten von Λ_1 und Λ_2 in dem Zeitgesetz (I) sind derart gewählt, daß sie sich auf 1 Mol Bleichhalogen je Liter beziehen, das bei der Disproportionierung ein drittel Mol Halogenat liefert. In unserem Schema verschwindet nach (18) ein Mol HXO unter Bildung von einem Drittel Mol XO_3', in (19) verschwindet aber ein *weiteres* Mol HXO unter Bildung von X_2, also *ohne* Änderung des Gehaltes an bleichendem Halogen. Daher ist im Gesamtvorgange (20) *nicht mehr* die Zeitableitung von [HXO], sondern nur mehr:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{3d[XO_3']}{dt} \qquad (21)$$

ein Maß für die Abnahme des Bleichvermögens in Ansehung der Einheiten von Λ_1 und Λ_2. Wir haben daher die Zeitgleichung:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{[H^{\cdot}][X'][HXO]^3}{\Lambda_1[H^{\cdot}]^2[X'] + \Lambda_2[HXO]} \qquad (22)$$

und nichts weiteres zu tun, als für $[H^{\cdot}]$ seinen Wert einzusetzen.

Die Bruttogleichung (20) enthält neben der *schwachen Säure* HXO nur „neutrale Stoffe". Man könnte daher einen Augenblick daran denken, die Acidität durch

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\delta[HXO]}$$

darzustellen, welche Gleichung für nicht zu verdünnte Lösungen, das heißt für solche, in welchen $[H^{\cdot}]$ gegenüber [HXO] verschwindend klein ist, Gültigkeit besitzt. Das wäre weit *verfehlt*. In unserem Schema ist (19) ein *laufendes Gleichgewicht*, in welchem neben lauter Stabilen nur $H^{\cdot}$ als *Instabiles* aufscheint. Daher muß letzteres nach (19) durch die Gleichgewichtsbeziehung definiert sein. Setzen wir aus (6) das $[H^{\cdot}]$ in (22) ein, so erhalten wir als Zeitgesetz der Bruttoreaktion (20):

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{\sigma[X'][X_2][HXO]^4}{\sigma^2\Lambda_1[X_2]^2 + \Lambda_2[X'][HXO]^3}. \qquad (VII)$$

Da nur *eine* Bruttoreaktion vorliegt, sind die beiden Formen HXO und X_2 des bleichenden Halogens miteinander durch *eine*

Umsatzvariable, eben die der Bruttoreaktion, stöchiometrisch verknüpft, und die weitere Rechnung ist sehr einfach.

Im Sinne der Bruttogleichung und der gewählten Einheiten gilt für die laufenden Konzentrationen:

$$\left.\begin{aligned} [HXO] &= a-2x \qquad [X_2] = c+x \\ [X'] &= b-\tfrac{1}{3}x \qquad [XO_3'] = d+\tfrac{1}{3}x \\ \Phi &= [HXO]+[X_2] = a+c-x \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

und wir erhalten aus (VII):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\sigma(b-\frac{1}{3}x)(c+x)(a-2x)^4}{\sigma^2\Lambda_1(c+x)^2+\Lambda_2(b-\frac{1}{3}x)(a-2x)^3} \tag{24}$$

welche Gleichung leicht zu integrieren und im Experimente zu überprüfen ist.

Im Falle des *Chlors* ist die Bruttoreaktion (20) unschwer zu realisieren, indem man von einer Lösung von HClO und NaClO *ausgeht*. Alsdann verlaufen zeitlich nacheinander *zwei* Bruttovorgänge:

$$ClO' \rightarrow \tfrac{2}{3}Cl' + \tfrac{1}{3}ClO_3' \tag{25}$$

$$2HClO + \tfrac{1}{3}Cl' \rightarrow H_2O + Cl_2 + \tfrac{1}{3}ClO_3' . \tag{26}$$

Während des ersten Vorganges ist Cl_2 instabil und ClO′ stabil, während des zweiten umgekehrt Cl_2 stabil und ClO′ instabil. In der *Zwischenzeit* sind Cl_2 *und* ClO′ stabil, *beide* Vorgänge sind Bruttoreaktionen und daher besteht *kein* einfaches Zeitgesetz. Diese Zwischenzeit währt nicht lange. *Vor* ihr gilt das Zeitgesetz (III), *nach* ihr das Zeitgesetz (VII), und die Endkonzentrationen von (25) sind die Anfangskonzentrationen von (26).

Ein Wort wäre noch über die Reaktion in den „reinen Lösungen von Hypohalogenit“ zu sagen. In ihnen ist die Acidität durch die Hydrolyse des Hypohalogenits und damit *schlecht definiert,* das Reaktionssystem ist „wackelig“. Allbekannt sind die Erscheinungen bei den Chlorbleichlaugen, die man durch Einleiten von Chlor in Alkalilauge erhält. Ein kleiner Überschuß an Lauge *stabilisiert* ungemein, ein kleiner Überschuß an Chlor erhöht die Acidität und macht die Chloratbildung *rasch* verlaufend, entsprechend dem Bruttovorgang (2) und seinem Zeitgesetz (II) im Zusammenhalt mit den Gleichgewichten (4) und (6).

Übersehen wir nunmehr *alle Zeitgesetze*, die sich auf ein *einziges* Zeitgesetz mit *zwei* Geschwindigkeitskoeffizienten und auf *Gleichgewichte* zurückführen lassen, so ist festzustellen, daß sich in den

Nennern derselben stets eine *Summe* vorfindet. Ist *ein* Glied der Summe *groß* gegenüber dem anderen, so *entarten* die Zeitgesetze zu *„Grenzzeitgesetzen“*. Ist das *erste* Glied vorherrschend, so enthält das Grenzzeitgesetz das Bleichhalogen in der *dritten* Potenz und es resultieren die Φ^3-Gesetze, überwiegt das *zweite* Glied des Nenners, so erscheint das Bleichhalogen in der *zweiten* Potenz, das Grenzzeitgesetz ist ein Φ^2-Gesetz.

Unsere Zeitgleichungen erheben Anspruch darauf, für alle *drei* Halogene über den *ganzen Bereich* der variablen Konzentrationen zu gelten und derart in der *Bleichlaugenkinetik*, welche von einer verwirrenden Mannigfaltigkeit und scheinbaren Regellosigkeit ist, die *Kontinuität* herzustellen. Nur in jenen Gebieten der Acidität, wo [HXO] gegenüber [XO′] *ganz verschwindend klein* ist, treten *andere* Zeitgesetze in Erscheinung. Es sind das die Zeitgesetze der „langsamen Reaktionen in stark alkalischer Lösung“, welch letztere zu unseren Reaktionen der *raschen* Halogenatbildung wahrscheinlich im Verhältnis von Nebenwirkungen stehen.

In der folgenden Zusammenstellung stehen an erster Stelle die Nummern des Zeitgesetzes, dann die der dazugehörigen Bruttoreaktion und schließlich die beiden *entarteten* Formen des Zeitgesetzes, das Φ^3- und das Φ^2-Gesetz.

Tabelle 1.

(I)	(1)	$K_1 \frac{[HXO]^3}{[H^\cdot]}$	$K_2 [H^\cdot][X'][HXO]^2$
(II)	(2)	$\frac{K_1}{\delta^3} [H^\cdot]^2[XO']^3$	$\frac{K_2}{\delta^2} [H^\cdot]^3 [X'][XO']^2$
(III)	(2)	$\frac{K_1}{\delta} [HXO]^2[XO']$	$K_2 \delta \frac{[X'][HXO]^3}{[XO']}$
(V)	(10)	$K_1 \sigma^3 \frac{[X_2]^3}{[H^\cdot]^4[X']^3}$	$K_2 \sigma^2 \frac{[X_2]^2}{[H^\cdot][X']}$
(VI)	(11)	$K_1 \sigma^3 \tau^3 \frac{[X_3']^3}{[H^\cdot]^4[X']^6}$	$K_2 \sigma^2 \tau^2 \frac{[X_3']^2}{[H^\cdot][X']^3}$
(VII)	(12)	$\frac{K_1}{\sigma} \frac{[X'][HXO]^4}{[X_2]}$	$K_2 \sigma [X_2][HXO]$

Wie ersichtlich, sind die *Koeffizienten* der entarteten Zeitgesetze miteinander durch *Gleichgewichtskonstante* verknüpft. Ihre Werte sind für die drei Halogene die folgenden:

Tabelle 2.

	τ	σ	δ
Chlor	—	$4{\cdot}6\cdot10^{-4}$	$5{\cdot}6\cdot10^{-8}$
Brom	0·063	$5{\cdot}2\cdot10^{-9}$	$2{\cdot}0\cdot10^{-11}$
Jod	0·0013	$3{\cdot}0\cdot10^{-13}$	—

Man vermag daher aus den Geschwindigkeitskoeffizienten *Gleichgewichtskonstante* und umgekehrt aus *einem* Geschwindigkeitskoeffizienten die *anderen* mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten zu berechnen.

Die Grenzzeitgesetze sind im Experimente nur *schwer zu realisieren* und *ungleich* bei den drei Halogenen.

Beim *Jod* folgt die Bruttoreaktion (1) im wesentlichen dem Φ^2-Gesetz. Die gemessene Konstante in $K_2 = 8{\cdot}7\cdot10^{15}$. Um das Φ^3-Gesetz zu verwirklichen, muß man mit der Konzentration von Wasserstoffion und Jodion so hoch hinauf gehen, daß das Bleichhalogen als Jod und Trijodion vorliegt. Aus dem gemessenen $K_1\sigma^3\tau^3 = 2{\cdot}3\cdot10^{-45}$ berechnet sich $K_1 = 38$. Bei der Rechnung gehen die Fehler in σ und τ mit *hohen* Potenzen in das Rechenergebnis.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim *Brom*. Es wurde gemessen $K_2 = 2{\cdot}0\cdot10^{12}$ und $K_1\sigma^3\tau^3 = 2{\cdot}4\cdot10^{-38}$, woraus sich $K_1 = 6{\cdot}8\cdot10^{-5}$ berechnet.

Ganz anders beim *Chlor*. Hier lassen sich die Φ^3-Gesetze in den Bruttoreaktionen (1) und (2) über einen *weiten Bereich der Acidität* verwirklichen. Aus den Konstanten der drei Φ^3-Gesetze folgt die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure im Mittel zu $\delta = 5{\cdot}6\cdot10^{-8}$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit statischen Messungen.[7] Aus der FOERSTERschen Konstante $k = K_1 : \delta = 1{\cdot}6$ folgt $K_1 = 9{\cdot}0\cdot10^{-8}$. Diese sowie alle anderen Konstanten beziehen sich auf die Temperatur 25°.

Dagegen ist es noch nicht gelungen, ein Φ^2-Gesetz beim Chlor zu verwirklichen. Es sind jedoch Anzeichen vorhanden, daß das Φ^2-*Gesetz mit im Spiele* ist. Nach den nichtdegenerierten Zeitgesetzen (I), (II) und (III) vermag der Vorgang der Chloratbildung *nur dann zu starten,* wenn *Chlorion* zugegen ist. Analog startet die Reaktion (12) nach (VII) erst bei Gegenwart des Reaktionsproduktes *Chlor*. Auch bei den Reaktionen (1) und (2)

[7] A. SKRABAL und A. BERGER, Mh. Chem **70** (1937) 168 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **146** (1937) 168.

ist *Chlorion Reaktionsprodukt.* Die Reaktionen sind demnach *autokatalytisch,* und die nach den Φ^2-Gesetzen berechneten Koeffizienten zeigen einen deutlichen *Anstieg.* Die Beschleunigung durch *Chlorion* hat jedoch seine *Grenze* erreicht, wenn das Chlorion entsprechend *groß* geworden ist. Wird dem Reaktionsgemisch von Haus aus gehörig viel Chlorion zugegeben, so bleibt die Beschleunigung ganz aus. Mit diesem Sachverhalt sind allein die vollkommenen Zeitgesetze (I) bis (III) in Übereinstimmung und nicht die durch Degenerierung entstehenden Φ^3-Gesetze, nach welchen *Chlorion* ganz *ohne* Einfluß sein *sollte.* Bei *kleinem* $[Cl']$ muß also das Λ_2-Glied des Nenners und damit das Φ^2-Gesetz berücksichtigt werden.

Ein zweiter Faktor, der die relativen Werte der beiden Nennerglieder bestimmt, ist die *Acidität.* Je *kleiner* die letztere, umso *größer* wird das Λ_2-Glied. Wie ich vor kurzem dargetan habe[8], führt jedoch die Verringerung der Acidität alsbald zu den Zeitgesetzen der *„langsamen Reaktionen"*, so daß die Aussichten auf Verwirklichung des Φ^2-Gesetzes nur gering sind. Eine genauere Durchsicht der vorliegenden Messungen lehrt jedoch, daß in einem *Boratpuffer* noch *vor* Eintritt der langsamen Reaktion das Λ_2-Glied gegenüber dem Λ_1-Glied gehörig *kommensurabel* wird. Eine solche Messung ist der *Zeitversuch* 10 von A. Skrabal und A. Berger[9]. Im folgenden soll versucht werden, aus diesem Zeitversuch und dem *Zeitversuch* 5 mit dem *kleinsten* Verhältnis $[HClO] : [ClO'] = 0{\cdot}18$ den Wert von Λ_2 zu ermitteln und auf seine Tragfähigkeit zu prüfen.

Wie ich in meiner vor kurzem erschienenen Arbeit dargetan habe, zeigen die nach dem Φ^3-Gesetz berechneten *„Konstanten"* einen Gang, während die nach den *nichtdegenerierten* Formeln (I) und (II) berechneten Konstanten des Φ^3-Gesetzes *gangfrei* sind. Das ist aber keine besondere Leistung, weil sich eine *zweikonstantige* Formel dem experimentellen Befunde naturgemäß *besser anschmiegen muß* als eine *einkonstantige.* Ein wesentlicher Fortschritt liegt erst dann vor, wenn gleichzeitig die Theorie der zweikonstantigen Formel ihre *Tragfähigkeit* erweist. Es wurde daher versucht, aus Versuch 5 und 10 die Konstanten des Φ^3-Gesetzes *und* des Φ^2-Gesetzes zu berechnen und aus *beiden* die Dissoziationskonstante δ der unterchlorigen Säure herzuleiten.

---

[8] A. Skrabal, Mh. Chem. **72** (1938) 200, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **147** (1938) 276.

[9] A. Skrabal und A. Berger loc. cit.

Die *Übereinstimmung* der berechneten Werte ist ein *Prüfstein* für die Theorie der zweikonstantigen Formel.

Die Berechnung von Λ_2 nach (III) und (II) hat die genaue Kenntnis der *Anfangskonzentration von Chlorion* zur Voraussetzung. Letztere ist aber *nicht* oder *nur ungenau* bekannt. Ich war daher gezwungen, das Λ_2 nur aus jenem Reaktionsteile zu berechnen, wo die von Anfang an *vorliegende* Menge des Chlorions *klein* ist gegenüber der im Zuge der Reaktion *gebildeten*. Das ist zutreffend, weil bei der Bereitung unserer seinerzeitigen Reaktionsgemische von Bleichlaugen ausgegangen wurde, die *arm an Chlorion* waren.

Bezüglich der Berechnung der Messung in $NaClO + HClO$ sei auf die vorhergehende Arbeit verwiesen. Es bedeutet:

$$\pi_1 = \frac{\delta \Lambda_1}{u^2} \tag{27}$$

$$\pi_2 = \frac{3 \Lambda_2}{2 \delta u^3} \tag{28}$$

wo u die *konstante* Konzentration von $HClO$ ist.

Die Berrechnung der Reaktion in dem *Boratpuffer* nach Zeitgesetz (II) erfolgt nach dem Integral der Gleichung:

$$\tau_1 \frac{dx}{(a-x)^3} + \tau_2 \frac{dx}{(B+x)(a-x)^2} = dt \tag{29}$$

wo

$$\tau_1 = \frac{\delta^3 \Lambda_1}{h^2} \tag{30}$$

$$\tau_2 = \frac{3 \delta^3 \Lambda_2}{2 h^3} \tag{31}$$

und ferner a und $b = \frac{2}{3}B$ die Anfangskonzentrationen von Hypochlorit und Chlorid sind und $h = [H^{\cdot}] = \text{konst.}$ ist.

Das Integral von (29) für zwei aufeinanderfolgende Werte der Variablen t und x lautet:

$$\left.\begin{aligned} &\tau_1 M + \tau_2 N = t_2 - t_1 = \vartheta \\ &M = \tfrac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x_2)^2} - \frac{1}{(a-x_1)^2}\right] \\ &N = \frac{1}{(a+B)^2}\left[(a+B)\left(\frac{1}{(a-x_2)} - \frac{1}{(a-x_1)}\right) + ln\,\frac{a-x_1}{a-x_2} + \right. \\ &\qquad\qquad \left. + ln\,\frac{B+x_2}{B+x_1}\right] \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Aus *zwei* Wertepaaren der Variablen t und x und den zugehörigen M und N berechnen sich die Konstanten τ_1 und τ_2 nach:

$$\left.\begin{aligned}\tau_1 &= \frac{\vartheta_2 N_1 - \vartheta_1 N_2}{M_2 N_1 - M_1 N_2}\\ \tau_2 &= \frac{\vartheta_1 M_2 - \vartheta_2 M_1}{M_2 N_1 - M_1 N_2}\end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Die derart berechneten τ_1 und τ_2 sind in den Tabellen eingeklammert. Mit ihrer Hilfe wurden dann

$$\left.\begin{aligned}\tau_1 &= \frac{\vartheta - \tau_2 N}{M}\\ \tau_2 &= \frac{\vartheta - \tau_1 M}{N}\end{aligned}\right\} \quad (34)$$

aus den *laufenden* Werten von ϑ, M und N auf *Konstanz* geprüft.

Ich bringe zunächst die Berechnung der Messung in der Lösung von NaClO und HClO.

Versuch 5.

0·1 NaClO+0·018 HClO+0·00188 NaCl

ϑ	a$-x$	B$+x$	$10^4 k_1$	π_1	π_2
—	0·0862	0·0166	—	—	—
162	0·0786	0·0242	5·70	1090	1334
148	0·0721	0·0307	5·83	(1306)	(1986)
873	0·0403	0·0625	6·66	1361	2760
196	0·0350	0·0678	7·19	1349	4000
2783	0·0042	0·0986	7·62	(1306)	(2077)
				1280	2040

Die nach dem Φ^3-Gesetz berechnete Konstante k_1 zeigt einen stark *ansteigenden Gang*, die Konstanten π_1 und π_2 sind *gangfrei*. Bei der Mittelung von π_2 wurde der Wert 4000 weggelassen. Er ist sichtlich fehlerhaft und infolge des kleinen Zeitintervalls von geringem Gewichte. Die Ungenauigkeit in *B* belastet praktisch allein den Wert von π_2.

Die folgende Tabelle bringt die Neuberechnung der Messung in einem Boratpuffer mit $[H^{\cdot}] = 12 \cdot 10^{-10}$.

Versuch 10.

0·5 NaClO+0·2 $NaBO_2$+0·4 HBO_2

ϑ	a$-x$	x	$10^4 k_3$	τ_1	τ_2
—	0·4626	0·0374	—	—	—
414	0·4522	0·0478	2·63	(1881)	(178)
1058	0·4232	0·0768	3·28	1781	163
1356	0·3893	0·1107	3·74	1893	180
1438	0·3582	0·1418	4·15	(1880)	(176)
				1860	174

Abermals zeigt die nach dem Φ^3-Gesetz berechnete Konstante k_3 einen starken Anstieg, während τ_1 und τ_2 gangfrei sind. Bei der Berechnung von N fällt das *letzte* Glied stark ins Gewicht. Da B unbekannt aber klein ist, durfte die Berechnung von N erst von der Zeit ab erfolgen, wo x gehörig groß gegenüber B ist. Es wurde $B=0$ gesetzt.

Nach den Formeln (27) bis (31) berechnet sich die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure aus dem Φ^3-Gesetz zu:

$$\delta = \frac{h}{u}\sqrt{\frac{\tau_1}{\pi_1}} \tag{35}$$

und aus dem Φ^2-Gesetz zu:

$$\delta = \frac{h}{u}\sqrt[3]{\frac{\tau_2}{\pi_2}} \tag{36}$$

wo $u=0{\cdot}018$ und $h=12\cdot10^{-10}$. Hiernach erhält man aus (35) $\delta=8{\cdot}0\cdot10^{-8}$ und aus (36) $\delta=2{\cdot}9\cdot10^{-8}$ in hinreichender Übereinstimmung. Damit ist die Tragfähigkeit der Zeitgesetze (II) und (III) der Chlorreaktion erwiesen.

Zur Berechnung der *Konstante* K_2 des Φ^2-Gesetzes wollen wir *umgekehrt* $\delta=5{\cdot}6\cdot10^{-8}$ als *gegeben* annehmen. Alsdann folgt aus (28) $K_2=2{\cdot}25\cdot10^9$ und aus (31) $K_2=1{\cdot}57\cdot10^{10}$, aus *beiden* Werten das geometrische Mittel $K_2=5{\cdot}9\cdot10^9$.

Die *Konstanten* der *drei Halogenreaktionen* und ihre reziproken Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

	K_1	Λ_1	K_2	Λ_2
Cl	$9{\cdot}0\cdot10^{-8}$	$1{\cdot}1\cdot10^{7}$	$5{\cdot}9\cdot10^{9}$	$1{\cdot}7\cdot10^{-10}$
Br	$6{\cdot}8\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}5\cdot10^{4}$	$2{\cdot}0\cdot10^{12}$	$5{\cdot}0\cdot10^{-13}$
J	38	$2{\cdot}6\cdot10^{-2}$	$8{\cdot}7\cdot10^{15}$	$1{\cdot}2\cdot10^{-16}$

Bis auf den Wert von K_1 des Chlors sind alle anderen *Orientierungswerte*, die um einige Zehnerpotenzen verfehlt sein können. Ihre definitive Festlegung muß neuen, genauen Messungen, die wir in unser Programm aufgenommen haben, vorbehalten bleiben.

Nichtsdestoweniger können die Geschwindigkeitskoeffizienten der Tabelle 3 zur *Deutung der Erscheinungen*, die die drei Bleichlaugenreaktionen bieten, herangezogen werden. Wird $[H^{\cdot}]=h$ und $[X']=s$ bezeichnet, so gilt für den *„Schwerpunkt des Zeitgesetzwechsels“* nach dem Zeitgesetz (IV) der Bruttoreaktion $3\,\Phi \rightarrow XO_3'$;

$$\Lambda_1 [(s+\tau) s h^2 + \tau\sigma (h+\delta)] hs = \tau\sigma \Lambda_2 \Phi. \quad (37)$$

Hinsichtlich der Variablen ist diese Gleichung *dritten* Grades in h und s und *ersten* Grades in Φ. Nimmt man für s und Φ die gangbaren mittleren Werte an, so ließe sich aus der kubischen Gleichung jenes h berechnen, bei welchem das *„Zeitgesetz umschlägt"* wo also die *Grenzgeseize nicht* gelten, sondern nur die *allgemeine Gleichung* mit dem Λ_1- *und* dem Λ_2-Gliede. Die *Konstanten* der Gleichung (37) sind zu *wenig genau*, um dieses h aus der *kubischen* Gleichung *berechnen* zu können. Wohl aber läßt es sich für die *Brom- und Jodreaktion* zu 10^{-9} bis 10^{-7} schätzen. In Lösungen, die *weniger sauer* sind, gilt das Φ^2-Gesetz, die *stärker sauer* sind, das Φ^3-Gesetz. Im ersteren Falle ist nach den Werten der Konstanten $\Phi = [HXO] + [XO']$, im letzteren Falle $\Phi = [X_3'] + [X_2]$. So erklärt es sich, warum alle Bemühungen, das Φ^2-Gesetz in Lösungen von HXO und XO′ zu verwirklichen, *gescheitert* sind.

Ganz anders bei der *Chlorreaktion*. Hier *degeneriert* die kubische Gleichung (37) zur *quadratischen*:

$$\Lambda_1 (h+\delta) hs = \Lambda_2 \Phi \quad (38)$$

und zur *linearen*:

$$\Lambda_1 \delta hs = \Lambda_2 \Phi, \quad (39)$$

und setzt man $s = \Phi$, so folgt aus letzterer:

$$h = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1 \delta} = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-10}. \quad (40)$$

Für diese Acidität ist $\Phi = [ClO']$. Das Φ^2-Gesetz ist daher nur in noch *stärker alkalischen* Lösungen zu verwirklichen, in wesentlich *saureren* Lösungen gilt das Φ^3-Gesetz. In dem ganzen weiten Bereich der *„raschen Chloratbildung"* dominiert also das Φ^3-Gesetz. Das Φ^2-Gesetz macht sich lediglich in der autokatalytischen *Beschleunigung* der nach dem Φ^3-Gesetz berechneten Geschwindigkeit geltend. Das nämliche folgt für die Bruttoreaktion (12). Nach ihrem Zeitgesetz (VII) findet der Umschlag bei:

$$\sigma^2 \Lambda_1 [Cl_2]^2 = \Lambda_2 [Cl'] [HClO]^3 \quad (41)$$

statt. Für $Cl' = [HClO] = 0{\cdot}1$ folgt hieraus $[Cl_2] = 8{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$. Bei einigermaßen *erheblicheren* Konzentrationen des Reaktionsproduktes Cl_2 geht also das Zeitgesetz (VII) in das Φ^3-Gesetz:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{K_1 [Cl'] [HClO^4]}{\sigma [Cl_2]} \quad (42)$$

als Grenzgesetz über, das also im *Experimente* zu beobachten sein wird.

Was die *Grenzzeitgesetze* anlangt, so geht aus ihren Formen in Tabelle 1 hervor, daß die Geschwindigkeit $-d\Phi/dt$ durch ein *Maximum* gehen kann, wenn das *Bleichhalogen* seine *Form wechselt.* Die Maximumsbedingungen lassen sich leicht ableiten.

Nach dem Φ^3-Gesetz liegt ein Maximum für

$$h=-\frac{\tau\sigma}{8(s+\tau)s}+\sqrt{\left[\frac{\tau\sigma}{8(s+\tau)s}\right]^2+\frac{\tau\sigma\delta}{2(s+\tau)s}} \tag{43}$$

vor. Nach dem Φ^2-Gesetz lautet die Maximumsbedingung für ein *gegebenes* $s=[X']$:

$$h=\frac{\tau\sigma}{2(s+\tau)s}+\sqrt{\left[\frac{\tau\sigma}{2(s+\tau)s}\right]^2+\frac{3\tau\sigma\delta}{(s+\tau)s}} \tag{44}$$

und für ein *gegebenes* $h=[H^{\cdot}]$:

$$s=-\frac{\tau}{6}+\sqrt{\frac{\tau^2}{36}+\frac{\tau\sigma(h+\delta)}{3h^2}}. \tag{45}$$

Diese Wurzeln nehmen durch Degenerierung *einfache* Werte an, sowie *eine* der Formen des Bleichhalogens *verschwindend klein* ist.

So folgt aus (43) und (44) für ein *konstantes* s:

Tabelle 4.

Ges.	h	Ψ	$[X_3']+[X_2]$	$[HXO]$	$[XO']$
Φ^3	2δ	$3\tau\sigma\delta$	0	$\frac{2}{3}\Phi$	$\frac{1}{3}\Phi$
Φ^3	$\sqrt{\frac{\tau\sigma\delta}{2(s+\tau)s}}$	$\frac{3}{2}\tau\sigma\delta$	$\frac{1}{3}\Phi$	0	$\frac{2}{3}\Phi$
Φ^2	$\frac{\tau\sigma}{(s+\tau)s}$	$\frac{2\tau^2\sigma^2}{(s+\tau)s}$	$\frac{1}{2}\Phi$	$\frac{1}{2}\Phi$	0
Φ^2	$\sqrt{\frac{3\tau\sigma\delta}{(s+\tau)s}}$	$4\tau\sigma\delta$	$\frac{3}{4}\Phi$	0	$\frac{1}{4}\Phi$

und für ein *konstantes* h nach (45):

Tabelle 5.

Ges.	s	Ψ	$[X_3']$	$[X_2]$	$[HXO]+[XO']$
Φ^2	$\frac{\sigma(h+\delta)}{h^2}$	$2\tau\sigma(h+\delta)$	0	$\frac{1}{2}\Phi$	$\frac{1}{2}\Phi$
Φ^2	$\sqrt{\frac{\tau\sigma(h+\delta)}{3h^2}}$	$\frac{4}{3}\tau\sigma(h+\delta)$	$\frac{1}{4}\Phi$	0	$\frac{3}{4}\Phi$

Wie aus den *Koeffizienten* der Zeitgesetze, so lassen sich auch aus den *Geschwindigkeitsmaxima* Gleichgewichtskonstante auf kinetischem Wege ermitteln.

Von dem *„Reaktionsmechanismus"* oder dem *„Reaktionsschema"* der Halogenatbildung war bisher noch *nicht* die Rede, und das mit *Absicht.* Denn die Zeitgleichung (I) und die aus ihr unter der Voraussetzung der laufenden Gleichgewichte (4), (6) und (7) hergeleiteten weiteren Zeitgesetze sind lediglich der *Ausdruck der experimentellen Erfahrung.* Genauer gesagt: Man hätte diese Zeitgesetze unabhängig von irgendwelchen hypothetischen Annahmen über den Reaktionsmechanismus *rein empirisch* auffinden können. Dieser Weg *ohne eine Arbeitshypothese* wäre aber ein sehr mühseliger gewesen, und tatsächlich wurde bei der Aufdeckung der Zeitgesetze von solchen Arbeitshypothesen reichlich Gebrauch gemacht. Letztere führten schließlich zu einem *Generalschema,* aus welchem sowohl die Zeitgesetze der *Halogenatbildung* als auch die der inversen Reaktionen des *Halogenatzerfalls* hervorgehen. Weil die Zeitgesetze von Bruttoreaktionen *mehrdeutig,* grundsätzlich unendlich vieldeutig sind, ist ein solches Schema *nicht absolut beweisbar.* Wohl aber *darf* man von dem Schema verlangen, daß seine Urreaktionen *wahrscheinlich* sind, und *muß* von ihm verlangen, daß es zu den im Experimente zu beobachtenden *Zeitgesetzen* führt. Diesen Forderungen wird das *Generalschema*, über das ich wiederholt berichtet habe, gerecht.

Der *charakteristische Zug* unseres Generalschemas ist der folgende. Zur Bildung *eines* Mols Halogenat müssen notwendig *drei* Mole Bleichhalogen in Reaktion treten. Zunächst treten *nur zwei* Mole Bleichhalogen miteinander in Reaktion, und im Zuge der Reaktionsfolge bildet sich ein *Instabiles,* das mit dem *dritten* Mol Bleichhalogen in Wechselwirkung tritt.

Älter als unsere Auffassung des Reaktionsmechanismus ist die von F. FOERSTER[10], die bis auf unsere Tage immer wieder ihre Vertreter fand. Nach ihr gehen die *drei* Mole Bleichhalogen in Form von einem Mol XO′ und zwei Molen HXO auf *einmal* in Reaktion, so daß das Zeitgesetz der in Lösungen von NaXO und HXO verlaufenden Bruttoreaktion (2) lautet:

$$\frac{-d[\mathrm{XO'}]}{dt} = k[\mathrm{HXO}]^2[\mathrm{XO'}]. \qquad (46)$$

[10] F. FOERSTER und F. JORRE, J. prakt. Chem. **59** (1899) 53 und F. FOERSTER, ebenda **63** (1901) 141 und Z. Elektrochem. **23** (1916) 137.

Es ist identisch mit dem *einen* aus unserer Zeitgleichung (III) fließenden *Grenzzeitgesetz* (Tabelle 1), wobei zwischem dem K_1 und der FOERSTERschen Konstante k die Beziehung $K_1 = k\delta$ besteht.

Vor einigen Jahren haben H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER[1] die Theorie von FOERSTER weiter ausgebaut, indem sie sowohl *Bildung* als auch *Zerfall* von Halogenat auf die *einzige* geschwindigkeitsbestimmende Reaktion:

$$2\,HXO + XO' \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + 2\,X' + XO_3' \qquad (47)$$

und auf die *laufenden* Gleichgewichte (4), (6) und (7) zurückgeführt wissen wollen.

In der Tat vermag man auf dieser Basis *alle* Φ^3-*Gesetze* (Tabelle 1) zu deuten. So haben bereits F. FOERSTER und E. MÜLLER[12] den Verlauf der Bruttoreaktion (12) auf (47) als geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang zurückgeführt. Das Reaktionsschema (16) stammt von ihnen. Allerdings haben es FOERSTER und MÜLLER unterlassen, das *Zeitgesetz* der Bruttoreaktion (12) *herzuleiten,* was nach dem damaligen Stand der chemischen Kinetik verständlich ist. Das Versäumte ist leicht nachzuholen. In Ansehung der Bruttoreaktion ist Hypochlorition ein *Instabiles,* aus den laufenden Gleichgewichten folgt seine Konzentration zu:

$$[ClO'] = \frac{\delta\,[Cl']\,[HClO]^2}{\sigma\,[Cl_2]} \qquad (48)$$

und setzt man letztere in die Gleichung (46) ein, so ergibt sich:

$$\frac{-\,d\,\Phi}{d\,t} = \frac{\delta\,k\,[Cl']\,[HClO]^4}{\sigma\,[Cl_2]} \qquad (49)$$

in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Φ^3-Gesetz in Tabelle 1. Weil nach obigen Darlegungen die *Chlorbleichlaugenreaktionen* im *wesentlichen* nach den Φ^3-Gesetzen verlaufen, bedeutet die FOERSTERsche Theorie eine *hinreichende Annäherung* an die Erfahrung.

Dagegen können alle die vielen Versuche, beim *Brom* und beim *Jod* das FOERSTERsche Zeitgesetz (46) an den Bruttoreaktionen (1) und (2) experimentell zu verifizieren, als *gescheitert* hingestellt werden. Diese Reaktionen verlaufen eben im wesentlichen nach den Φ^2-Gesetzen. Letztere, sowie die *Beschleunigung* der Reaktionen (1) und (2) beim *Chlor* durch das sich bildende *Chlorion*

[11] H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER, J. physic. Chem. **37** (1933) 1037.
[12] F. FOERSTER und ERICH MÜLLER, Z. Elektrochem. **8** (1902) 921.

können an Hand des FOERSTERschen Reaktionsmechanismus *nicht* erklärt werden. Damit *fällt* die Theorie der Reaktion (47) als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang der Halogenatbildung. Auch für den inversen Vorgang des Halogenatzerfalles ist die Reaktion (47) *nicht* maßgebend[13].

Als ich vor etlichen Jahren[14] das *Bestehen zweier Zeitgesetze*, die hier als Φ^3- und Φ^2-Gesetz bezeichnet werden, an der Jodreaktion feststellte, waren die *Beziehungen* zwischen den beiden Zeitgesetzen *Problem*. Nur soviel stand fest, daß diese Beziehungen *nicht* die von Wirkung und Nebenwirkung sein konnten. Wenn das eine Zeitgesetz gilt, gilt *nicht* auch das andere, beide schließen sich gegenseitig aus, indem sie ineinander *übergehen*. Ich führte damals für diese neue Art des Zusammenhanges den Begriff des *„Zeitgesetzwechsels"* ein. Eine *Erklärung* des Phänomens brachte erst viele Jahre später der Ausbau der Theorie der *Berechnung von Zwischenstoffreaktionen*[15]. Sind in einem Reaktionsschema *zwei* oder *mehrere* Teilreaktionen geschwindigkeitsbestimmend, so führt die Rechnung zu einem *allgemeinen Zeitgesetz*, das durch *Degenerierung* in *Grenzzeitgesetze* übergehen kann, bei welchen *nur ein Teilvorgang* geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Φ^2- und Φ^3-Gesetze sind derartige *Grenzzeitgesetze*, die aus den *allgemeinen*, hier mit römischen Ziffern bezeichneten *Zeitgesetzen* durch Entartung hervorgehen. In unserem Generalschema *müssen* daher *zwei* Teilreaktionen *zeitbestimmend* sein. In dem Schema von FOERSTER, LIEBHAFSKY und MAKOWER ist es nur *eine* Teilreaktion, der Vorgang (47), und daher kann dieses Schema zu keinem allgemeinen Zeitgesetz und zu dem Phänomen des Zeitgesetzwechsels führen. Es vermag daher auch nicht der bestehenden Kontinuität der Bleichlaugenreaktionen und der Mannigfaltigkeit der Zeiterscheinungen Rechnung zu tragen. Von den *beiden* zeitbestimmenden Reaktionen *unseres* Schemas kann endlich *keine* mit der Reaktion (47) von FOERSTER identisch sein, weil das FOERSTERsche Schema im Zusammenhalt mit den laufenden Gleichgewichten *abgeschlossen* ist und für eine weitere zeitbestimmende Partialreaktion keinen Platz offen hält. Daraus geht hervor, daß die Reaktion (47) für die Halogenatbildung *ohne Belang* ist.

---

[13] Vgl. auch E. ABEL und F. FABIAN, Mh. Chem. **71** (1938) 153.

[14] A. SKRABAL, Mh. Chem. **32** (1911) 815.

[15] A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **42** (1936) 228. Hier auch die weitere Literatur.

Was den Zusammenhang zwischen den Φ^2- und den Φ^3-Gesetzen anlangt, so kann derselbe *nur formal* in die Gestalt einer *Nebenwirkung* gebracht werden. Nehmen wir etwa als Beispiel das Zeitgesetz (I) und seine beiden Entartungen:

$$\frac{-d\,[\mathrm{HXO}]}{dt} = K_1 \frac{[\mathrm{HXO}]^3}{[\mathrm{H}^\cdot]} \tag{50}$$

$$\frac{-d\,[\mathrm{HXO}]}{dt} = K_2\,[\mathrm{H}^\cdot]\,[\mathrm{X}']\,[\mathrm{HXO}]^2 \tag{51}$$

vor, so kann man setzen:

$$\frac{-2d\,[\mathrm{HXO}]}{dt} = \alpha K_1 \frac{[\mathrm{HXO}]^3}{[\mathrm{H}^\cdot]} + (1-\alpha)\,K_2\,[\mathrm{H}^\cdot]\,[\mathrm{X}']\,[\mathrm{HXO}]^2. \tag{52}$$

Der Faktor 2 drückt aus, daß in Wirklichkeit *keine* Nebenreaktionen vorliegen, sondern daß nur *eine* Reaktionsbahn betreten wird. Der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (52) ist daher *doppelt* so groß als die beobachtbare Geschwindigkeit. Der *Bruchteil* α ist *keine Konstante*, sondern eine *Funktion* der laufenden Konzentrationen. Setzen wir zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_1\,[\mathrm{H}^\cdot]^2\,[\mathrm{X}'] &= Z_1 \\ \Lambda_2\,[\mathrm{HXO}] &= Z_2 \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

so ist:

$$\alpha = \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2} \tag{54}$$

$$1-\alpha = \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2}\,. \tag{55}$$

Gehen wir mit diesen Werten von α und $1-\alpha$ in die Gleichung (52), so wird letztere mit dem *allgemeinen Zeitgesetz* (1) *identisch*. In dem einen Grenzfalle ist $Z_1 \gg Z_2$, ferner $\alpha = 1$ und $1-\alpha$ eine kleine Differenz mit dem Werte $1-\alpha = Z_2 : Z_1$. Gehen wir damit in die Gleichung (52), so resultiert das Grenzgesetz (50). In dem anderen Grenzfalle $Z_2 \gg Z_1$ ist $\alpha = Z_1 : Z_2$ und $1-\alpha = 1$ und aus (52) folgt nunmehr das Grenzzeitgesetz (51).

Welchen Wert α auch haben mag, *stets* ist das K_1-Glied der Gleichung (52) *ebenso groß* wie das K_2-Glied und *gleich* der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion. Es ist also:

$$\frac{-d\,[\mathrm{HXO}]}{dt} = \alpha K_1 \frac{[\mathrm{HXO}]^3}{[\mathrm{H}^\cdot]} = (1-\alpha)\,K_2\,[\mathrm{H}^\cdot]\,[\mathrm{X}']\,[\mathrm{HXO}]^2. \tag{56}$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als ein Ausdruck für das *„Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten"*, das *jeder* Zwischenstoffreaktion zugrundeliegt. Das K_1- und K_2-Glied in

(52) und (56) entspricht den Geschwindigkeiten der beiden zeitbestimmenden Partialreaktionen und das α bzw. $1-\alpha$ ist ein Maß für ihre Entfernungen von einem laufenden Gleichgewichte. In den Grenzfällen $\alpha=1$ und $\alpha=0$ ist nur *eine* der beiden Partialreaktionen zeitbestimmend, die *andere* laufendes Gleichgewicht. Das $\alpha=0{\cdot}5$ entspricht dem *Schwerpunkt* des *Zeitgesetzwechsels.*

Bei dieser Gelegenheit darf wohl vermerkt werden, daß ich bereits 1911 die Beziehungen zwischen den beiden Grenzzeitgesetzen durch eine Gleichung der Form (52) dargestellt habe. Damit war ich der späteren Entwicklung vorausgeeilt, und so ist es verständlich, daß ich die *Funktion* α mit dem „Reguliergesetz", worunter die Präzisierung der „Reaktionsstufenregel" verstanden ist, in Zusammenhang gebracht habe. Nach dem dermaligen Stand unseres Wissens hat das α mit dem Reguliergesetz *nichts* zu tun. Wohl aber haben Zeitgesetzwechsel und Reguliergesetz eines *gemeinsam*: Sie wirken beide *mäßigend* auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sie sorgen dafür, „daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen". Gehen wir etwa von der Bruttoreaktion (1) und dem Grenzzeitgesetze (51) aus, so wird durch Vergrößerung von $[H^{\cdot}]$ und $[X']$ die Geschwindigkeit zunächst *erhöht.* Im weiteren Verfolge gelangen wir aber in das Gebiet des Zeitgesetzes (50), wo $[X']$ *ohne* Einfluß ist und $[H^{\cdot}]$ nach der *ersten* Potenz *verzögert.* In noch weiterem Verfolge ändert sich auch die Bruttoreaktion, indem sie in (10) bzw. (11) übergeht, und nunmehr wirken $[H^{\cdot}]$ und $[X']$ im Sinne der Zeitgesetze (V) bzw. (VI) nach *hohen* Potenzen und also *stark verzögernd.* Eine ähnliche „Regelung der Geschwindigkeit" ist bei allen „Zeitgesetzwechseln" festzustellen.

Zusammenfassung.

Der zeitliche Verlauf der *Halogenatbildung* in den Bleichlaugen ist bei den drei Halogenen scheinbar verschieden und nach Zeitgesetz und Bruttoreaktion von einer verwirrenden Mannigfaltigkeit. An der Hand der vorliegenden Zeitversuche wird gezeigt, daß sich diese Mannigfaltigkeit auf *ein einziges Zeitgesetz* mit *zwei* Geschwindigkeitskonstanten und auf *laufende Gleichgewichte* zurückführen läßt. Letztere sind die elektrolytische Dissoziation der unterhalogenigen Säure, die Halogenhydrolyse und die Polyhalogenidgleichgewichte. Für die *zwei Geschwindigkeitskonstanten* werden aus den vorliegenden Messungen der *drei*

Bleichlaugenreaktionen *Orientierungswerte* berechnet. Alle *anderen* Geschwindigkeitskonstanten sind mit letzteren durch die Gleichgewichtskonstanten der laufenden Gleichgewichte verknüpft.

Seit der Entdeckung und der Erkenntnis der Natur der Halogene sind die Bleichlaugenreaktionen und ihre inversen Vorgänge fortwährend Gegenstand chemischer und später reaktionskinetischer Untersuchungen gewesen. Mit vorliegender Arbeit ist eine *hundertjährige Entwicklung* zu einem gewissen *Abschluß* gelangt. Unsere *nächste Aufgabe* soll es sein, die Geschwindigkeitskoeffizienten und ihre Beziehungen zu den Gleichgewichtskonstanten durch möglichst *genaue Messungen* festzustellen und zu bekräftigen.

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 97: Mehrfach substituierte Benzole XII (Beobachtungen an Para-Derivaten)

Von

O. Paulsen

187. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. 1. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 19. 1. 1939)

Im Folgenden werden die Ergebnisse von Beobachtungen mitgeteilt, die die Kenntnisse betreffend die Schwingungs-Spektren para-substituierter Benzole vervollständigen sollen. Einerseits wurden die Polarisations-Verhältnisse in den Raman-Spektren der folgenden p-Derivate bestimmt: Der kernsubstituierten Toluole $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und Anisole $X \cdot C_6H_4OCH_3$ mit $X = NH_2$, OH, OCH_3 CH_3, F, Cl, Br, J, ferner von Dichlorbenzol, Chloranilin und Chlorbrombenzol; außerdem vom Monoderivat Anisol und von Benzol selbst; die zahlenmäßigen Ergebnisse sind in den 19 Tabellen des Anhanges zusammengestellt. Andererseits wurden mit Hilfe der Festkörper-Apparaturen I und II neu aufgenommen die Ramanspektren der folgenden pulverförmigen p-Derivate: Hydrochinon, für welches eine Beobachtung an alkoholischer *Lösung* allerdings bereits vorliegt, Phenylendiamin, Dijodbenzol, Oxy- und Jod-Anilin.

Experimenteller Teil.

Als Polarisations-*Apparatur* wurde die von Reitz [1] beschriebene verwendet, an der einige kleine Abänderungen angebracht wurden. Zunächst wurde sie, da einige der interessierenden Substanzen bei Zimmertemperatur noch nicht flüssig sind, für Verwendung bei höherer Temperatur eingerichtet. Zu diesem Zweck wurde die Chinosollösung, die das belichtete Ramanrohr in einem Glastrog mit parallelen Wänden als Filter- und zugleich als Kühl-Flüssigkeit umspült, vorher in einer Heizschlange durch ein Ölbad geführt, das mit Hilfe eines Thermostaten auf entsprechender Temperatur (die höchste verwendete Temperatur der Filterflüssigkeit war 73° C) gehalten wurde. Um gegen grobe Störungen (z. B. Ab-

[1] A. W. Reitz, Z. physik. Chem. B **33** (1936) 368.

schalten der Gaszufuhr) gesichert zu sein, wurde an passender Stelle ein „Thermo-Relais" angebracht, das ein Abweichen von der gewünschten Temperatur durch Betätigen einer Alarmglocke anzeigte. Weiters wurde für die Herstellung der Schwärzungsmarken für die Gradationskurve ein rotierender Sektor verwendet, bei dem die 9 Schwächungsstufen zum Unterschied gegen früher in umgekehrter Reihenfolge so angeordnet waren, daß die Stufe größter Durchlässigkeit die der Drehachse nächste war; die Umdrehungszahl des Sektors wurde erhöht, um ein zuverlässigeres Arbeiten des nun stärker gespannten Schnurtriebes zu gewährleisten. Die Eichung des Sektors mit dem Photometer gab für die relativen Intensitäten des von den Stufen durchgelassenen Lichtes die Werte: 7, 16·5, 28·5, 46, 69, 104, 149, 208, 278.

Als wesentliche Änderung des *Verfahrens* ist die folgende anzuführen: Ein Zufall brachte uns einen anscheinend allgemeinen Fehler der Emulsion photographischer Platten zur Kenntnis[2]. Bekanntlich zeigen insbesondere ältere Platten einen Randschleier, der hauptsächlich an *einem* der vier Plattenränder, und zwar an einer der beiden längeren Kanten aufzutreten pflegt. Es ergab sich nun, daß damit eine recht beträchtliche Störung der Empfindlichkeit verbunden ist, die sich unter Umständen bis zur Plattenmitte erstreckt und *systematische örtliche Empfindlichkeits-Unterschiede* hervorruft, so daß Schwärzungsstufen, die parallel zur längeren Kante liegen, je nach ihrer Entfernung vom Randschleier ganz verschiedener Plattenempfindlichkeit antreffen. Eine so gewonnene Gradationskurve ist durch diese örtliche Empfindlichkeitsschwankung grob verfälscht. Um dieser Störung zu begegnen, wurden an Stelle von $9 \times 6{\cdot}5$-Platten halbierte 9×12-Platten verwendet; deren längere dem Spektrum und den Schwärzungsmarken parallel gestellte Kante steht nun senkrecht zum Rand mit dem stärksten Schleier. Überdies wurden die Schwärzungsmarken zweimal oberhalb *und* unterhalb des π- und σ-Spektrum gedruckt; beide wurden photometriert und das nun meist gut übereinstimmende Ergebnis gemittelt.

In Fig. 1 ist die Kopie einer zur Auswertung vorbereiteten Polarisations-Aufnahme wiedergegeben. Am oberen und unteren Rand ist je ein schwaches Hg-Spektrum aufgenommen; die stärksten Hg-Linien *a, b, c, d, e* sind eben noch erkennbar. Diese Marken dienen dazu, die relative Lage von Längsrichtung des Spektrums

[2] A. W Reitz, O. Paulsen, Proc. Indian Acad. 8 (1938) 504.

und Verschiebungsrichtung des in der Höhe verstellbaren Schlittens der Kamera auf der Platte festzustellen; man benötigt dies, um die zu gleichen Wellenlängen gehörigen Stellen der Schwärzungsmarken aufsuchen und durch in die Schicht gekratzte Striche (*zwischen* den Marken) anzeichnen zu können. In der Mitte der

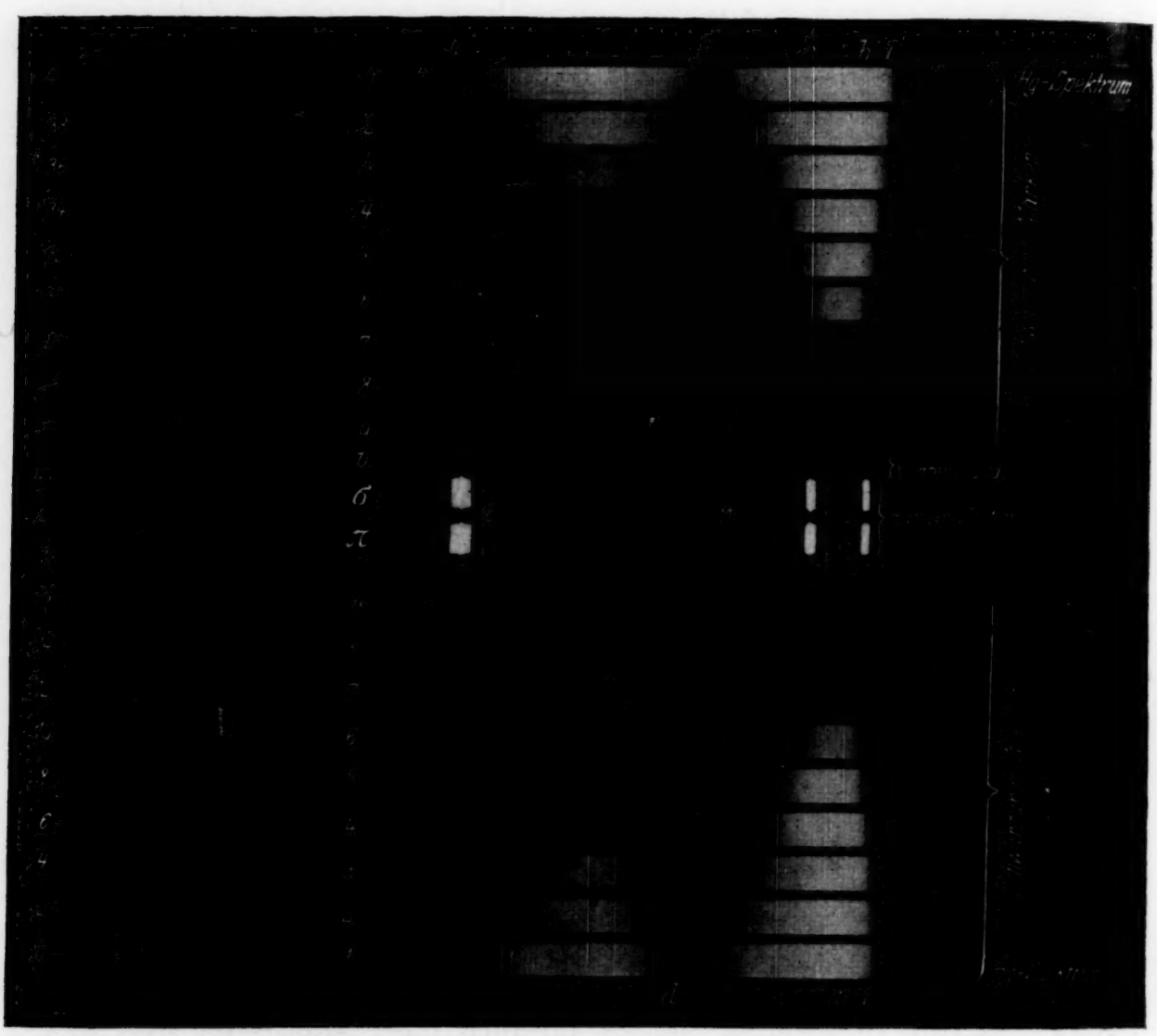


Fig. 1. Kopie der Aufnahme Nr. 398 an p-Oxy-Anisol auf halbierter 9×12-Platte.

Platte werden π- und σ-Spektrum aufgenommen. Oberhalb und unterhalb befinden sich symmetrisch angeordnet die zweimal neun Schwärzungsmarken, wobei jeweils die Marken größter Durchlässigkeit — die am wenigsten heikel sind und am seltensten verwendet werden — gegen den Plattenrand hin zu liegen kommen. Die Ränder der innersten Stufen, die gerade im interessierenden λ-Bereich zwischen *Hgd* und *Hge* schlecht erkennbar sind, werden mit dem Stahlstichel vorsichtig markiert, um das Einstellen beim Photometrieren zu erleichtern. Die *zwischen* dem π- und σ-Spektrum angestochenen und mit α bis ϑ bezeichneten

Punkte sind jene λ-Stellen, für die die Gradationskurven gewünscht und für die die Schwärzungen der Intensitätsmarken photometrisch bestimmt werden; ihnen entsprachen die oben erwähnten eingekratzten Striche zwischen den Stufen, die wieder zur Erleichterung der Einstellung beim Photometrieren dienen. Da die Gradationskurven nur sehr allmählich mit λ variieren, braucht man nicht für jede Ramanlinie eine eigene Kurve anzulegen, sondern es genügt passende Stellen, eben jene, die hier mit α bis ϑ bezeichnet sind, auszuwählen. Oberhalb des π- und unterhalb des σ-Spektrums wird bei der allen andern Manipulationen vorausgehenden subjektiven Durchmusterung (mit schwach vergrößernder Lupe) der Platte die Lage der Ramanlinien angestochen, um bei dem späteren Arbeiten unter weniger günstigen Sichtverhältnissen keine derselben zu übergehen. Die mit „Untergrund" bezeichnete nicht belichtete Stelle dient zur Ermittlung des Entwicklungsschleiers der Platte.

Entwickelt wurde 8 Minuten lang in völliger Dunkelheit mit verdünntem (1 : 20) Rodinal-Entwickler von genau 18° C ohne Bromkali; es wurde „Pinsel-Entwicklung" (Reitz [1]) angewendet. Dann folgt eine mindestens 12-stündige Wässerung, um die „Zwischenschicht« (Perutz, Braunsiegelplatten) verläßlich zu entfernen. Nach Abspülen mit destilliertem Wasser trocknet die Platte im staubsicheren Kasten.

Die verwendeten Festkörper-Apparaturen sind die von Kahovec-Kohlrausch-Reitz-Wagner [3] beschriebenen. Mit F_1 wird die „Aufstrahlungs"-Apparatur (Erregung durch *Hgg*, *f*, *e*), mit F_2 die „Durchstrahlungs"-Apparatur (Erregung durch *Hgk*, *i*) bezeichnet. Die dabei erhaltenen Spektren sind im tiefen Frequenz-Bereich ($\Delta\nu = 0$ bis etwa 400 cm^{-1}) wegen zu großer Nähe zur Erregerlinie unvollständig.

Qualitative Diskussion der Ergebnisse.

A) Vergleich mit andern Beobachtern. An Polarisations-Messungen, mit denen die hier mitgeteilten Ergebnisse verglichen werden können, liegen nur wenige vor. In erster Linie kommt Benzol selbst in Frage. Unter Fortlassung älterer unverläßlicher Beobachtungen (S. R. E. I. S. 111) sind im folgenden die Messungen

[3] L. Kahovec, K W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz, J. Wagner, Z. physik. Chem. B **39** (1938) 431.

von I SIMONS[4], II CABANNES-ROUSSET[5], III VENKATESWARAN[6], IV RAO[7], V ANGUS-INGOLD-LECKIE[8], VI *a b* Autor zusammengestellt; in letzterem Fall ist zur Vervollständigung außer $\rho = J_\pi/J_\sigma$ auch die Gesamtintensität $J = J_\pi + J_\sigma$ angegeben.

Polarisationsverhältnisse im Benzol-Spektrum:

$\Delta\nu$	606	849	992	1178	1585	1606	3047	3062
I	0·86	—	0·07	0·89	0·89	0·87	—	0·34
II	dp	dp	0·07	dp	dp	dp	dp	0·40
III	0·8	0·8	0·07	0·8	0·9		0·9?	0·4
IV	0·95	—	0·05	0·98	0·85	0·75	0·88	0·30
V	0·81	0·77	0·09	0·70	0·81	0·81	dp	0·4
VI *a*	0·87	0·89	0·04	0·86	[0·78]		—	0·37
VI *b*	0·85	[1·00]	0·04	0·83	0·84		—	0·38
$J_\pi + J_\sigma$	31	9	268	30	25			106

Die eckig geklammerten Werte von Zeile VI *a*, VI *b* gehören zu Plattenstellen, bei denen das einemal in π-, das anderemal im σ-Spektrum Störungen erkennbar waren. ANGUS etc.[9] glauben aus dem Umstand, daß bei ihren Messungen (V) ρ den Wert 0·86 nicht erreichte, schließen zu dürfen, daß die Symmetrie des Sechserringes durch zwischenmolekulare Kräfte gestört sei. Wenngleich an der Richtigkeit des Gefolgerten kaum zu zweifeln ist, ist es im Hinblick auf die Schwierigkeit solcher Messungen — man vergleiche die Streuung in obigen Angaben — doch mehr als fraglich, ob die dadurch bedingte Erniedrigung der ρ-Werte in diesem Falle außerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

SIMONS[4] hat ferner an Anisol beobachtet; man erhält folgende Gegenüberstellung:

SIMONS, Tabelle 16.

$\Delta\nu$	ρ		$\Delta\nu$	ρ	
209 (3)	0·88	0·70	1150 (5)	0·94	0·87
264 (3)	0·85	0·68	1175 (10)	0·34	0·38
443 (8)	0·37	0·38	1245 (8)	0·25	0·09
617 (5)	0·87	0·86	1297 (5)	0·31	0·18
787 (13)	0·07	0·10	1458 (5)	0·87	0·89
994 (17)	0·07	0·06	1601 (14)	0·92	0·72
1033 (9)	0·05	0·13			

[4] L. SIMONS, Soc. Fenn. Com. **6** (1932) Nr. 13.

[5] J. CABANNES, A. ROUSSET, Ann. de phys. **19** (1933) 229.

[6] S. VENKATESWARAN, Philos. Mag. **15** (1933) 263.

[7] A. V. RAO, Z. Physik **97** (1935) 154.

[8] W. R. ANGUS, C. K. INGOLD, A. H. LECKIE, J. chem. Soc. London, **1936**, 925.

[9] W. R. ANGUS, C. B. BAILEY, J. B. HALE, C. K. INGOLD, A. H. LECKIE, C. G. RAISIN, J. W. THOMPSON, C. L. WILSON, J. chem. Soc. London, **1936**, 966.

Endlich liegen Beobachtungen von CZAPSKA[10] an p-Xylol vor, doch läßt in diesem Fall die Übereinstimmung sehr viel zu wünschen übrig:

CZAPSKA, Tabelle 4.

$\Delta\nu = 312$ (5)	$\rho = 1{\cdot}12$	$\rho = 0{\cdot}74$	$\Delta\nu = 1379$ (5)	$\rho = 0{\cdot}68$	$\rho = 0{\cdot}45$
460 (5)	0·48	0·29	1446 ($\frac{1}{2}$)	0·79	0·81
649 (5)	0·80	0·86	1574 (00)	0·85	dp
810 (3)	0·14	p	1621 (7)		0·67
827 (7)		0·06	2917 (3)	0·44	0·18
1206 (8)	0·22	0·05	3054 (2)	0·59	0·47(?)

Im allgemeinen ist aus dem im Anhang zusammengestellten Erfahrungsmaterial festzustellen, daß eine Zunahme des konti-

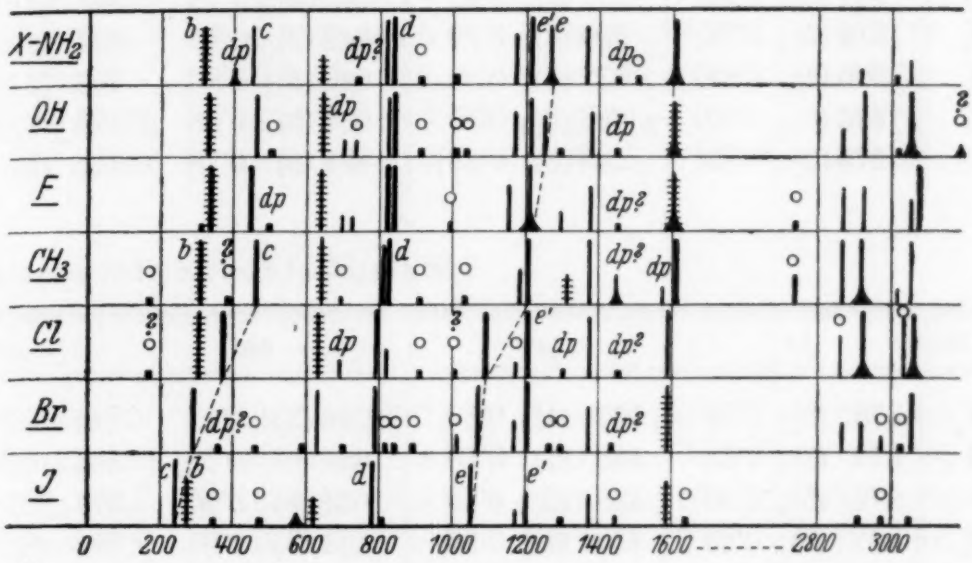


Fig. 2. Die Ramanspektren der para-substituierten Toluole $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

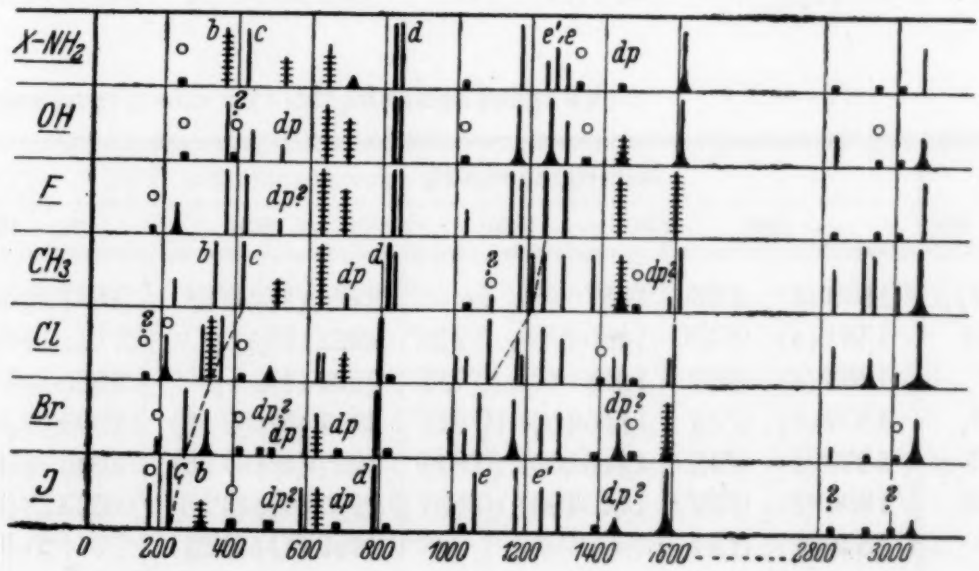


Fig. 3. Die Ramanspektren der para-substituierten Anisole $X \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

[10] W. CZAPSKA-NARKIEWICZ, Z. Physik **96** (1935) 177.

nuierlichen Untergrundes die Unterschreitung des Höchstwertes $\rho = 0{\cdot}86$ begünstigt. Es sieht so aus, als ob die bei der Bestimmung der ρ-Werte in üblicher Weise durchgeführte Berücksichtigung des Untergrundes noch nicht den ganzen Einfluß desselben erfaßt. Die fast untergrundfreien Kontrollaufnahmen an CCl_4 liefern zum Beispiel für die depolarisierten Linien stets Werte

Vergleichstabelle für kernsubsti-

X	„b"	„c"	~ 640	„d"
NH_2	329 (3); 0·91	464 (4); 0·54	649 (3); 0·71	841 (12); 0·08
OH	338 (7); 1·00	465 (7); 0·52	649 (6); 0·92	842 (10); 0·07
F	344 (5); 0·75	455 (5); 0·35	642 (3); 0·73	843 (6); [0·08]
CH_3	312 (3); 0·74	460 (5); 0·29	649 (3); 0·86	827 (8); 0·06
Cl	306 (3); 0·84	377 (6); 0·28	640 (3); 0·80	796 (6); 0·09
Br	293 (8); 0·37 ↔	293 (8); 0·37	638 (3); 0·68	793 (6); 0·07
J	279 (2); 0·85	245 (8); [0·28]	633 (2); 0·78	786 (8); 0·09

Vergleichstabelle für kernsubsti.

X	„b"	„c"	~ 640	„d"
NH_2	373 (2); 0·73	427 (1); 0·69	646 (2); 0·77	842 (10); 0·08
OH	377 (3); 0·68	439 (1); 0·58	645 (3); (0·90)	845 (10); 0·10
F	376 (5); 0·56	428 (3); 0·49	638 (3); 0·80	831 (8); 0·08
CH_3	341 (5); 0·63	420 (4); 0·36	641 (4); 0·85	816 (8); 0·09
Cl	337 (3); [0·70]	365 (3); 0·30	615 (3); 0·51	796 (13); 0·07
Br	324 (2); 0·63	265 (5); [0·24]	634 (2); 0·78	793 (9); 0·10
J	306 ($^1/_2$); 0·88	226 (11); [0·30]	630 (2); 0·72	783 (9); 0·10

Vergleichstabelle für die „inneren" Fre-

X	Methylgruppe CH_3			
	~ 1380	~ 1450	~ 2920	~ 1035
NH_2	1379 (4); 0·62	1457 (0); dp	2921 (1); 0·32	1037 (0); 0·54
OH	1381 (4); 0·49	1450 (00); 0·92	2922 (2); p	—
F	1383 (2); 0·45	1453 (0); (0·78)	2926 (1); p	1035 (0); 0·44
CH_3	1379 (5); 0·45	1446 ($^1/_2$); (0·81)	2917 (3); (0·18)	1039 ($^1/_2$); (0·45)
Cl	1379 (2); 0·45	1446 (00); (0·81)	2927 (1); (0·23)	1036 (1); [0·26]
Br	1380 (2); 0·39	1446 (00); (0·80)	2927 (1); (0·16)	1033 ($^1/_2$); p
J	1378 (2); 0·37	—	2919 (1); (0·21)	—

zwischen 0·82 und 0·90, ein Spielraum, der durch den nichtsystematischen Kornfehler ohneweiters erklärbar ist.

B) Empirische Regelmäßigkeiten in den Spektren der para-Derivate.

Nach KOHLRAUSCH [11] sind für die Spektren der para-Derivate die folgenden Linien charakteristisch: *a)* Die fast lagenkonstanten Frequenzen um 640, 1170, 1600, 3060; *b)* eine Gruppe von Linien die mit den Buchstaben *b*, *c*, *d*, *e'*, *e* bezeichnet wurden; *c)* „innere"

tuierte Toluole: $p-X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

~ 1170	„e'"	„e"	~ 1600
1179 (3); 0·23	1213 (6); 0·10	1274 (4); 0·20	1622 (9); 0·57
1171 (2); [0·34]	1214 (5); 0·09	1256 (3); [0·07]	1615 (7); 0·74
1157 (4); 0·38	1217 (6); 0·07 ↔	1217 (6); 0·07	1607 (3); 0·73
1182 (½); p	1206 (8); 0·05 ↔	1206 (8); 0·05	1621 (7); 0·67
1170 (1); ?	1208 (4); 0·09	1092 (6); 0·09	1600 (5); 0·66
1180 (0); [0·36]	1212 (3); 0·09	1071 (5); 0·08	1595 (5); 0·71
1180 (1); [0·20]	1210 (3); 0·11	1059 (4); 0·13	1592 (5); 0·73

tuierte Anisole: $p-X \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

~ 1170	„e'"	„e"	~ 1600
1173 (5); 0·23	1241 (2); [0·21]	1268 (3); 0·19	1622 (8); 0·45
1169 (3); [0·27]	1269 (4); 0·18 ↔	1269 (4); 0·18	1614 (5); 0·68
1151 (2); 0·41	1249 (4); 0·09 ↔	1249 (4); 0·09	1605 (2); 0·73
1178 (4); 0·18	1243 (3); [0·10]	1210 (4); 0·08	1616 (6); 0·65
1173 (4); 0·18	1239 (3); [0·14]	1092 (11); 0·09	1595 (12); 0·62
1173 (3); 0·20	1248 (2); (0·13)	1072 (4); 0·14	1594 (7); 0·72
1172 (6); 0·17	1241 (2); 0·20	1058 (3); 0·19	1588 (7); 0·65

quenzen der Methyl- und Methoxy-Gruppe.

Methoxygruppe OCH_3			
~ 1295	~ 1453	~ 2835	~ 2945
1296 (2); [0·27]	1454 (½); 0·95	2835 (00); (0·36)	2944 (00); (0·35)
1296 (3); [0·33]	1452 (½); 0·94	2837 (¼); (0·25)	—
1297 (3); 0·22	1455 (1); 0·72	2834 (½); [0·24]	2957 (0); p
1297 (3); 0·19	1454 (3*b*); 0·79	2839 (½); p	—
1291 (4); 0·19	1454 (1*b*); 0·66	2835 (½); (0·25)	2948 (½); (0·36)
1292 (2); 0·20	1452 (½); 0·71	2836 (½); (0·25)	2939 (½); (0·32)
1286 (2); 0·22	1448 (00); (0·75)	2833 (00); p	2936 (00); p

[11] K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. **37** (1936) 58.

Frequenzen der Substituenten, und zwar speziell in den Toluolen jene der Methylgruppe um 1370, 1440, 2860, 2920, 3015, in den Anisolen (REITZ-YPSILANTI [12]) jene der Methoxygruppe um 1028, 1300, 1453, 2836, 2940, 3006.

Diese in den einzelnen Spektren immer wiederkehrenden Linien, deren Zusammengehörigkeit zunächst nach Intensität, Frequenzhöhe und Frequenzgang erkannt wurde, weisen auch ähnlichen Polarisations-Zustand auf. Man erkennt dies *qualitativ* in den Figuren 2 und 3, in denen eine Linie der ganzen Länge nach quergestrichelt oder mit „dp" bezeichnet wurde, wenn $\rho \leqq 0{\cdot}82$ gemessen wurde; wurde $0{\cdot}71 < \rho < 0{\cdot}82$ gefunden, dann wurden die Linien bis zu $^2/_3$ ihrer Höhe quergestrichelt bzw. mit „dp?" bezeichnet; Linien mit $\rho < 0{\cdot}71$ gelten als sicher depolarisiert und werden nicht näher bezeichnet; das Zeichen o bedeutet, daß ρ nicht bestimmt werden konnte. *Quantitativ* erkennt man die Zusammengehörigkeit aus den Zahlen der drei Vergleichstabellen.

Die hochpolarisierten Linien *c*, *d*, 1170, *e'*, *e* sowie die in

Frequenz-Tabelle für

	Y	NH_2	OH	OCH_3
X	Mono	1275 (3)	1253 (4)	1248 (8)
NH_2	1275 (3)	1262 (0) $Z_{1262(9)}$	1259 (2*b*) $Z_{1259(2b)}$	1286 (3) 1241 (2)
OH	1253 (4)	1259 (2*b*) $Z_{1259(2b)}$	1264 (3) $Z_{1264(3)}$	1260 (4) $Z_{1260(4)}$
OCH_3	1248 (8)	1241 (2) 1268 (3)	1260 (4) $Z_{1260(4)}$	1266 (4) $Z_{1266(4)}$
F	1220 (4)	1218 (0) 1265 ($^1/_2$)	1219 (1) 1257 (7)	1249 (4) $Z_{1249(4)}$
CH_3	1210 (5)	1213 (6) 1274 (4)	1214 (5) 1256 (3)	1210 (4) 1243 (3)
Cl	1083 (5)	1090 (3) 1275 ($^1/_2$)	1092 (8) 1251 (3)	1092 (10) 1239 (3)
Br	1072 (4)	1068 (6) 1273 (2)	1064 (8) 1276 (3)	1072 (4) 1240 (3)
J	1061 (2)	1067 (2*b*) 1283 (2*b*)	nicht bearbeitet	1060 (4) 1241 (3)

[12] A. W. REITZ, CR. YPSILANTI, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **144** (1935) 431 bzw. Mh. Chem. **66** (1935) 299.

den Tabellen nicht eingetragene Linie um 3060 gehören ebenso wie die inneren Frequenzen 1380, 2920 (Methyl) und 1035, 1295, 2855, 2945 (Methoxy) sicher zu totalsymmetrischen Schwingungen.

Die Linien *b*, 640, 1450 (Methyl), 1453 (Methoxy) können als depolarisiert angesehen werden; denn es gilt für sie die folgende aus dem Vergleichstabellen abzulesende Statistik:

Linie	„*b*“	640	1450	1453
Zahl der beobachteten Fälle	13	14	6	7
Häufigkeit für $0{\cdot}82 \leqq \rho$	5	4	2	2
Häufigkeit für $0{\cdot}71 \leqq \rho \leqq 0{\cdot}82$	8	8	4	4

Bei der Abzählung wurde der für „*b*“ bei $Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ angegebene Wert weggelassen, da er wegen Überdeckung von „*b*“ mit „*c*“ nicht vergleichbar ist.

Die Linie um 1600 kann dagegen nicht mehr als depolarisiert gelten; für sie wurde kein einzigesmal $\rho \geqq 0{\cdot}82$ und nur sechsmal $\rho \geq 0{\cdot}71$ gefunden; als Gesamtmittel von 18 Fällen ergibt sich $\bar{\rho} = 0{\cdot}66$.

Im allgemeinen seien zu den Polarisationsverhältnissen noch

nien „*c*“ und „*e*“.

F	CH_3	Cl	Br	J
1220(4)	1210(5)	1083(5)	1072(4)	1061(2)
1265($^1/_2$) 1218(0)	1274(4) 1213(6)	1275($^1/_2$) 1090(3)	1273(2) 1068(6)	1283(1*b*) 1067(2*b*)
1257(7) 1219(1)	1256(5) 1214(5)	1251(3) 1092(8)	1276(3) 1064(8)	nicht bearbeitet
1249(4) Z 1249(4)	1243(3) 1210(4)	1239(3) 1092(10)	1248(2) 1072(4)	1241(3) 1060(4)
nicht bearbeitet	1217(6) Z 1217(6)	nicht bearbeitet	1226(4) 1064(6)	1222(3) 1047(3)
1217(6) Z 1217(6)	1206(8) Z 1206(8)	1208(4) 1092(6)	1212(3) 1071(5)	1210(3) 1059(4)
nicht bearbeitet	1092(6) 1208(4)	1075(5) Z 1075(5)	1083(6) 1064(4)	1086(7) 1052(5)
1064(6) 1226(4)	1071(5) 1212(3)	1064(4) 1083(6)	1064(12) Z 1064(12)	1059(2) Z 1059(2)
1047(3) 1223(3)	1059(4) 1210(3)	1052(5) 1086(7)	1059(2) Z 1059(2)	1045(8) Z 1045(8)

folgende Feststellungen gemacht: *Erstens*, daß ein irgendwie charakteristischer Unterschied zwischen symmetrisch ($X = Y$) und

unsymmetrisch ($X \neq Y$) parasubstituierten Derivaten $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ *nicht* zu bemerken ist. *Zweitens*, daß ein systematischer „Substituenten-Einfluß" auf die ρ-Werte, wenn überhaupt, nur bei der „*c*"-Linie auftritt, bei der (vgl. obige Tabellen) ρ von $X = NH_2$ bis $X = J$ abzunehmen scheint. *Drittens*, daß die Anisole, obwohl bei ihnen durch die Winkelung der OCH_3-Gruppe Symmetrieerniedrigung eintreten muß, keine wesentlich anderen Polarisationsverhältnisse aufweisen, als die Toluole; die Linie 640 hat z. B. bei den Anisolen den Durchschnittswert 0·76, bei den Toluolen 0·78.

Bezüglich der Frequenzwerte der mit *e* und *e'* bezeichneten Linien hat KOHLRAUSCH [11] die folgende empirische Regel abgeleitet: „Im Spektrum jedes Para-Derivates $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ finden sich zwei Linien *e* und *e'*, von denen die eine auch im Spektrum des monosubstituierten Benzols $C_6H_5 \cdot X$, die andere im Spektrum von $C_6H_5 \cdot Y$ auftritt." Mit dem nun zur Verfügung stehenden vergrößerten Versuchsmaterial läßt sich die Richtigkeit dieser Regel durch die Angaben in der Frequenztabelle erweisen, in der zu jeder Substanz $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ die Frequenzen von *e* und *e'* eingetragen und mit den in der ersten Spalte bzw. ersten Zeile der Tabelle unter „Mono" angeführten Frequenzen von $C_8H_5 \cdot X$ bzw. $C_5H_5 \cdot Y$ zu vergleichen sind. Für $X = Y$ wird natürlich $\omega_\varepsilon = \omega_{\varepsilon'}$; aber auch in Substanzen mit in mechanischer Hinsicht verwandten Substituenten X und Y ($\omega_\varepsilon \simeq \omega_{\varepsilon'}$) kann häufig nur eine, manchmal allerdings verbreiterte Linie gefunden werden. An der Frequenzhöhe dieser Linien ist also die Natur der beiden Substituenten X und Z spektral erkenntlich gemacht.

In der nachfolgenden Mitteilung soll der Versuch gemacht werden, die Schwingungsspektren der para-Derivate etwas eingehender zu analysieren.

Anhang.

A. Aufnahmen an Kristallpulvern.

1. *Dijodbenzol*, $J \cdot C_6H_4 \cdot J$ (FRAENKEL-LANDAU). Sublimation im Hochvakuum (0·015 *mm*, 110—120°) und danach zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol mit Aktiv-Kohle. Schmp. 131—132° (Lit. 129·4°). F_1 Nr. 381, 383, 384, t = 48, 51, 72; F_2 112, 113, t = 14, 48, n = 32.

$\Delta\nu$ = 511 (00) (*k*, *e*); 592 (00) (*k*, *e*); 624 (2) (*k*, *e*); 686 (8) (*k*, *e*); 723 (00?) (*e*); 837 (00?) (*e*); 926 ($^1/_2$) (*e*); 1045 (8) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1179 (5 *b*) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1292 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1366 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1439 ($^1/_2$) (*e*); 1545 (6 *b*) (*k*, *f*, *e*); 3050 (4) (*k*, *f*, *e*); 3097 (2) (*k*, *e*).

2. *p-Jodanilin*, $J \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (FRAENKEL-LANDAU). Über das Chlorhydrat gereinigt. Schmp. 62·5 (Lit. 63°). F_1 379, 380, t = 46, 48; n = 17.

$\Delta\nu$=592 (1), 629 (0), 828 (3 *sb*; 1006 ($^1/_2$), 1067 (2 *b*), 1130 ($^1/_2$), 1184 (3*b*), 1233 (00), 1283 (2 *b*); 1400 (00), 1486 (00), 1595 (5 *b*), 1637 ($^1/_2$), 3049 (1, Hg?), 3280 (0), 3396 (0).

3. *Hydrochinon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Einmal im Hochvakuum sublimiert. Schmp. 174° (Lit. 172°). F_1 382, t=72; F_2 109, 110, 111, t=48; n=35.

$\Delta\nu$=485 (0) (*k*); 658 (3) (*k, f, e*); 710 (2) (*k, e*); 761 ($^1/_2$) (*k, e*); 836 (2) (*k, f, e*); 862 (8) (*k, f, e*); 941 (00) (*e*); 1043 ($^1/_2$) (*k, e*); 1114 ($^1/_2$) (*k, e*); 1169 (3) (*k, i, e*); 1216 ($^1/_2$) (*k*); 1257 (6 *b*) (*k, i, e*); 1380 (0, *sb*) (*e*); 1616 (3 *b*) (*k, f, e*); 3025 (1) (*k, i*); 3063 (8 *b*) (*k, i, e*).

4. *p-Aminophenol*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Mehrmalige Hochvakuum-Sublimation (0·015 *mm*, 140—150°), Schmp. 189—190° (Lit. 184°). F_1 376 und 378, t=49 und 60; F_2 118 und 119, t=65 und 24; n=26, unterexponiert.

$\Delta\nu$=467 (00) (*e*); 607 (00) (*e*); 648 ($^1/_2$) (*e*); 704 (0) (*e*); 746 (0) (*e*); 850 (5 *b*) (*k, i, f, e*); 908 (0) (*k, e*); 975 (1 *b*) (*k, e*); 1025 ($^1/_2$) (*e*); 1170 (1) (*k, e*); 1263 (4 *b*) (*k, f, e*); 1361 (0?) (*k*); 1620 (3 *b*) (*k, e*); 3059 (3 *b*) (*k*); 3279 ($^1/_2$ *b*) (*k*); 3330 (0) (*k*).

5. *p-Phenylendiamin* $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Kahlbaum). Einmal aus Wasser mit Aktiv-Kohle umkristallisiert, zweimal im Hochvakuum sublimiert (0·015 *mm*, 130°); Schmp. 146° (Lit. 147°). F_1 377, t=54; F_2 120 und 121, t=30 und 67; n=33.

$\Delta\nu$=421 ($^1/_2$) (*k, e*); 469 (3 *b*) (*k, e*); 646 (2) (*e*); 691 (2 *b*) (*k, e*); 750 (2 *b*) (*k, e*); 845 (12 *b*) (*k, i, g, f, e*); 1175 (3) (*k, e*); 1264 (9) (*k, i, f, e*); 1348 (0) (*k, e*); 1585 (0?) (*k*); 1612 (6 *b*) (*k, f, e*); 3045 (3 *b*) (*k, e*); 3296 (0) (*k*); 3325 ($^1/_2$) (*k, e*); 3385 ($^1/_2$) (*k, e*).

B. Erläuterung zu den nachfolgenden 19 Tabellen: Jedes π- und σ-Spektrum wurde zuerst mit einer schwach vergrößernden Lupe durchgemustert und jede verschobene Linie am Rande des Spektrums mit einer Stahlnadel angestochen, um keine derselben bei der nachfolgenden mikroskopischen Ausmessung zu übersehen. Hierauf wurden beide Spektren unter dem Mikroskop ausgemessen und hiebei die Intensitäten J_s (π-Sp.) und i_s (σ-Sp.) subjektiv abgeschätzt. Erst dann erfolgte die photometrische Auswertung. Die Tabellen enthalten in den ersten drei Spalten Ramanfrequenz $\Delta\nu$ sowie J_s und i_s; in der 4. und 5. Spalte die Mittelwerte für $\rho = i(\pi)/J(\sigma)$ und $J = i(\pi) + J(\sigma)$, die aus den in den nachfolgenden Spalten angegebenen Einzelwerten erhalten werden. Um die Intensitäten der unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Spektren mitteln zu können, wurden die Einzelwerte mit Hilfe eines an einer günstigen Stelle (in der 1. Spalte durch * markiert) errechneten Reduktions-Faktors aufeinander abgestimmt; diese reduzierten *J*-Werte sind es, die bei den Einzelmessungen eingetragen sind.

Angaben in *runder* Klammer sind weniger verläßlich, weil ungünstige Verhältnisse vorlagen: Kornfehler, zu geringe Intensität sei es nur im σ- oder auch im π-Spektrum, zu große Intensität (Verwendung des flachen Teiles der Gradationskurve). Angaben in eckigen Klammern sind durch „Überdeckung" gestört: Wirkliches Zusammenfallen mit einer Hg- oder einer von Hgf bzw. Hgg erregten Linie oder Zusammenfallen mit dem auf dem Photometerblatt verbreiterten Linienfuß einer benachbarten starken Linie. Bei doppelt geklammerten Werten treten mehrere Störungen zugleich auf. Für solche Linien, für die ρ nicht gemessen werden konnte, sind die Frequenzen am Fuße der Tabelle angegeben.

Bei der Mittelbildung wurden die Einzelangaben sinngemäß mit verschiedenem Gewicht eingesetzt, wobei jede ersichtliche Störung berücksichtigt und bezüglich ihres Einflusses auf den Wert der Einzelmessung abgeschätzt werden muß. Dies ist, wie immer, eine besonders heikle Aufgabe, deren Durchführung das Vertrauen in die Objektivität des Beobachters voraussetzt.

Legende zu den einzelnen Tabellen. Das Reinigen der Substanzen und Füllen der Raman-Rohre wurde von Herrn Dr. L. Kahovec besorgt. Ihm gebührt großer Dank für seine Sorgfalt und Mühe.

Tabelle 1. *p-Toluidin*, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Kahlbaum). Zweimalige Destillation im Hochvakuum. Schmp. 45 (Lit. 45°). Im Ramanrohr unter H_2 eingeschmolzen; Aufnahme am geschmolzenen Zustand ($\vartheta = 48°$). Pl. 385, t = 11, Ugd. s. s., Pl. 386, t = 22, Ugd. s. Keine Verfärbung, Aufnahmen sehr gut. Für die von $g - 843$ überdeckte Linie Nr. 5 wird aus der Angabe $\rho = 0{\cdot}60$ durch Berücksichtigung des Einflusses von $g - 843$ der Polarisationszustand als dp errechnet.

Tabelle 2. *p-Kresol*, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Kahlbaum). Dreimalige Destillation im Vakuum. Schmp. 34° (Lit. 37°), Pl. 336, t = 22, Ugd. m. bis st.; nochmalige Reinigung der Substanz; Pl. 346, t = 22, Ugd. s. bis m.; erste Aufnahme gut, zweite sehr gut.

Tabelle 3. *p-Fluor-Toluol*, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot F$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. $Sdp._{760}$ 115·5—116·5° (Lit. 116—117°). Pl. 321, t = 35, Ugd. m.; Pl. 322, t = 18, Ugd. s. s.; beide Aufnahmen gut.

Tabelle 4. *p-Xylol*, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Kahlbaum). Dreimal bei vermindertem Druck destilliert. $Sdp._{760}$ 138·5 (Lit. 138°). Pl. 325, t = 36, Ugd. m.; Pl. 329, t = 24, Ugd. m.; Pl. 341, t = 22, Ugd. m.; alle Aufnahmen gut, nur bei Pl. 329 die Grad.-Kurve unverläßlich; die Auswertung erfolgte daher mit der Grad-Kurve von Pl. 341 (gleiche Emulsion!).

Tabelle 5. *p-Brom-Toluol*, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (Fraenkel-Landau). Fünfmalige Destillation bei vermindertem Druck. Schmp. 28° (Lit. 28°). Pl. 331, t = 24, Ugd. s. st.; neuerliche Reinigung der Substanz im Hochvakuum; Einschmelzen unter H_2; Pl. 382, t = 22, Ugd. m. bis st.; Pl. 383, t = 22, Ugd. m. bis st.; Aufnahmen gut.

Tabelle 6. *p-Jod-Toluol*, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot J$ (Kahlbaum). Zweimalige Vakuumdestillation über Quecksilber. Schmp. 36° (Lit. 36—37°). Aufnahmen bei $\vartheta = 45°$ an der Schmelze. Pl. 387, t = 12, Ugd. s. s.; Pl 391, t = 21, Ugd. st.; Pl. 392, t = 20, Ugd. m.; wegen Verfärbung viermaliger Substanzwechsel bei jeder Aufnahme, die alle als „gut" zu bewerten sind.

Tabelle 7. *p-Chlor-Toluol*, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ (Kahlbaum). Viermalige Vakuumdestillation über Aktiv-Kohle. $Sdp._{12}$ 48° (Lit. $Sdp._{10}$ 44°). Pl. 328, t = 24, Ugd. m.; Pl. 347, t = 22, Ugd. m. bis st.; Aufnahmen gut.

Tabelle 8. *p-Anisidin*, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Fraenkel-Landau). Reinigung der Substanz über ihr Chlorhydrat. Dreimalige Destillation im Hochvakuum (0·005 *mm*, 95—105° Luftbadtemperatur). Schmp. 58·5° (Lit. 57°). Unter H_2 in das Ramanrohr eingeschmolzen. Aufnahmen bei $\vartheta = 69°$ an der Schmelze. Pl. 400, t = 22, Ugd. s.; Pl. 401, t = 22, Ugd. s.; Aufnahmen sehr gut.

Tabelle 9. *p-Oxy-Anisol*, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Viermalige Destillation im Hochvakuum (0·005 *mm*, 100—110°). Schmp. 54° (Lit. Schmp. 56°). Unter H_2 im Ramanrohr eingeschmolzen. Aufnahmen bei $\vartheta = 68°$ an der Schmelze. Pl. 398, t = 20, Ugd. s. s.; Pl. 398, t = 22, Ugd. s.; Aufnahmen sehr gut. Gradationskurve bei Pl. 399 verläßlicher, daher höher im Gewicht bewertet. Die Linie 1,

die von REITZ-YPSILANTI aufgespalten [371 (4), 391 (½)] gemessen wurde, erscheint hier nur verbreitert.

Tabelle 10. *p-Fluor-Anisol*, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot F$ (FRAENKEL-LANDAU). Destillation einmal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck. $Sdp._{760}$ 154° (Lit. Sdp. 156°). Pl. 393, t = 22, Ugd. m.; Pl. 394, t = 22, Ugd. m.; Aufnahmen gut.

Tabelle 11. *p-Methyl-Anisol*, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (FRAENKEL-LANDAU). Viermalige Vakuum-Destillation. $Sdp._{760}$ 176·5° (Lit. 176·5°). Pl. 363, t = 24, Ugd. m. bis st.; Pl. 364, t = 20, Ugd. m.; Aufnahmen gut. Linie 6 ($\Delta\nu = 710$, $\rho = 0{,}67$), die von $g - 811$ überdeckt ist, ist, wie die Rechnung ergibt, in Wirklichkeit dp.

Tabelle 12. *p-Chlor-Anisol*, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ (FRAENKEL-LANDAU). Siebenmalige Destillation bei vermindertem Druck. $Sdp._{760}$ 197·5° (Lit. 198°). Pl. 380, t = 22, Ugd. st.; Pl. 381, t = 22, Ugd. st.; der starke Ugd. verringert die Meßgenauigkeit. Die Werte der Linien Nr. 5, 12, 15, 17 sind, da sie von REITZ-YPSILANTI aufgespalten beobachtet wurden, nur Mittelwerte der jeweiligen Komponenten.

Tabelle 13. *p-Dichlor-benzol*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ (KAHLBAUM). Zweimalige Destillation im Vakuum. Schmp. 55° (Lit. 53°). Im Ramanrohr unter H_2 eingeschmolzen. Aufnahmen bei $\vartheta = 61°$ an der Schmelze. Pl. 356, t = 23, Ugd. s. st.; Pl. 360, t = 24, Ugd. s. st.; Aufnahmen eben noch brauchbar. Aus dem ρ-Wert 0·78 der durch $g - 732$ überdeckten Linie Nr. 3 wird nach Abzug des Überdeckungseinflusses $\rho \sim$ dp errechnet.

Tabelle 14. *p-Brom-Anisol*, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (FRAENKEL-LANDAU). Sechsmalige Destillation bei vermindertem Druck. $Sdp._{11}$ 92·5—93·5° (Lit. $Sdp._{12}$ 100°). Pl. 372, t = 22, Ugd. s. st.; Pl. 373, t = 22, Ugd. s. st.; Wert der Aufnahmen durch den starken Ugd. beeinträchtigt. Die von $g - 793$ überdeckte Linie Nr. 7 wird zu „dp" errechnet.

Tabelle 15. *p-Dimethoxy-benzol*, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (FRAENKEL-LANDAU) Zweimalige Destillation im Hochvakuum (0·01 *mm*, 70—80°). Schmp. 56° (Lit. Schmp. 56·7°). Im Ramanrohr unter H_2 eingeschmolzen. Aufnahmen an der Schmelze bei $\vartheta = 65°$. Pl. 396, t = 18, Ugd. m.; Pl. 397, t = 18, Ugd. m.; Aufnahmen gut. Die von $g - 820$ überdeckte Linie Nr. 4 wird als dp errechnet. Die aufgespaltene Linie 14 [1592 (2), 1613 (5)] wird hier nur einfach und breit gefunden.

Tabelle 16. *Anisol*, $C_6H_5 \cdot OCH_3$. Fünfmal im Vakuum über Aktiv-Kohle destilliert. $Sdp._{760}$ 151·5° (Lit. 153·5°). Pl. 344, t = 48, Ugd. s. st.; Pl. 348, t = 22, Ugd. m.; die Aufnahmen ergänzen einander. Auch hier wird die Aufspaltung der Linie Nr. 17 in 1587 (3), 1603 (6) nicht gefunden.

Tabelle 17. *p-Chlorbrom-benzol*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimal im Hochvakuum (0·005 *mm*, 60—70°) sublimiert. Schmp. 66—67° (Lit. Schmp. 66°). Unter H_2 im Ramanrohr eingeschmolzen, Aufnahmen an der Schmelze bei $\vartheta = 73°$. Pl. 408, t = 32, Ugd. s.; Pl. 411, t = 51, Ugd. m.; Aufnahmen gut.

Tabelle 18. *p-Jod-Anisol*, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot J$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimal im Hochvakuum (0·005 *mm*, 90—100°) sublimiert. Schmp. 51° (Lit. Schmp. 51°). Unter H_2 eingeschmolzen; Aufnahmen an der Schmelze bei $\vartheta = 67°$; Verfärbung. Pl. 407, t = 30, viermaliger Substanzwechsel, Ugd. s. bis m.; Pl. 410, t = 52, achtmaliger Substanzwechsel, Ugd m.; Aufnahmen gut.

Tabelle 19. *p-Chloranilin*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimal im Hochvakuum sublimiert (0·02 *mm*, 100—110°); Schmp. 70° (Lit. Schmp. 70°). Unter H_2 im Ramanrohr eingeschmolzen. Aufnahme bei $\vartheta = 73°$ an der Schmelze. Pl. 414, t = 42; Pl. 415, t = 30, Ugd. m.; Aufnahmen ganz gut.

Tabelle 1. *p-Toluidin.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte Pl. 385		Einzelwerte Pl. 886	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	329	2	1½	0·91	44	0·94	47	0·88	40
2	410	1*b*	0	0·85	19	(dp)	(20)	0·85	18
3	464	3	1	0·54	44	0·56	45	0·52	43
4	649	2	1½	0·71	46	0·71	49	0·71	42
5	742	½	—	[0·60] *g*-843	[25]	[0·62]	[29]	[0·58]	[20]
6	820	4	1	[p]	[53]	[p]	[51]	[p]	[54]
7	841	12	1½	0·08	217	0·09	196	0·06	259
8	1014	00	—	p	(6)	p	(6)	p	(5)
9	1179	3	00	0·23	29	(0·30)	29	0·20	28
10	1213	6	0	0·10	52	(0·09)	49	0·11	55
11	1274	4*b*	0	0·20	42	0·24	41	0·18	43
12	1379	3	1	0·62	33	0·66	33	0·57	32
13	1457	0	00?	(dp)	(10)	(dp)	(10)	(0·92)	(9)
14	1622*	6	3	0·57	100	0·61	100	0·53	100
15	2921	1	—	0·32	50	(0·59)	(61)	0·23	46
16	3020	½	00	p	29	p	31	p	26
17	3054	1½	0	[0·54] Hg	[62]	[0·70]	[73]	[0·49]	[58]

Weitere Frequenzen: Δν = 166 (00?); 600 (00); 917 (00?); 1505 (00).

Tabelle 2. *p-Kresol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte Pl. 336		Einzelwerte Pl. 346	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	338	4	3	1·00	77	0·94	68	1·05	86
2	465	5	2	0·52	69	0·47	63	0·57	74
3	649	3	3	0·92	51	0·80	48	1·04	53
4	703	0	0	0·87	16	0·76	12	0·97	19
5	822	3	½	[0·15]	[97]	[0·17]	[71]	[0·12]	[123]
6	842	10	1	0·07	230	0·08	188	0·06	272
7	1171	2	½	[0·34]	[26]	[0·34]	[26]	[0·34]	[26]
8	1214	5	½	0·09	65	0·07	66	0·10	63
9	1256	3	0	[0·07]	[34]	[0·06]	[36]	[0·07]	[32]
10	1297	0	0	(0·55)	(10)	(0·69)	(9)	(0·41)	(11)
11	1381	3	1	0·49	32	0·43	31	0·55	32
12	1450	00*b*	0	(0·92)	(9)	(dp)	(7)	(0·92)	(11)
13	1615*	4*b*	3	0·74	55	0·67	55	0·81	55
14	2864	½	—	[p] Hg	[21]	[p]	[20]	[p]	[23]
15	2922	2	—	p	43	p	40	p	45
16	3015	½	—	p	?	p	?	p	?
17	3046	3	½	[0·47] Hg	[84]	[0·46]	[78]	[0·48]	[89]

Weitere Frequenzen: Δν = 498 (00); 918 (00?); 1017 (00?); 1039 (00?).

Tabelle 3. *p-Fluor-Toluol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 321		Pl. 322	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	344*	3	2	0·75	103	0·75	103	0·74	103
2	455	4	1	0·35	74	0·37	71	(0·30)	(79)
3	503	—	00	(0·95)	(8)	(0·95)	(8)	—	—
4	642	2	1	0·73	43	0·74	42	(0·70)	(46)
5	697	0	0	(0·63)	(13)	(0·63)	(13)	—	—
6	733	0	—	(0·28)	(10)	(0·28)	(10)	—	—
7	824	6 *b*	½ *b*	>/< 0·08	[157]	>/< 0·06	[169]	>/< 0·10	[145]
8	843								
9	1157	3	¾	0·38	32	0·38	32	(0·37)	(32)
10	1217	6	½	0·07	100	0·06	111	0·08	88
11	1295	0	0	(0·47)	(10)	(0·47)	(10)	—	—
12	1383	2	½	0·45	23	0·38	21	(0·59)	(26)
13	1453	0	00	(0·78)	(6)	(0·78)	(6)	—	—
14	1607	2	1½	0·73	28	0·75	28	(0·70)	(29)
15	2866	0	—	[p] Hg	[15]	[p]	[15]	—	—
16	2926	1	—	st. p.	35	st. p.	5	—	—
17	3073	2	½	[0·33] Hg	[69]	[0·31]	[66]	[0·38]	[76]

Weitere Frequenzen: Δν = 1001 (00); 3048 (0).

Tabelle 4. *p-Xylol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte					
						Pl. 325		Pl. 329		Pl. 341	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	312*	3	2	0·74	46	0·72	46	0·74	46	0·77	46
2	460	4	1	0·29	47	0·24	50	0·30	43	0·32	48
3	649	2	1½	0·86	25	0·88	24	0·82	26	0·88	26
4	810	3	½	p	?	p	?	p	?	p	?
5	827	7	¾	0·06	[136]	0·06	[121]	0·06	[160]	0·06	[126]
6	1182	½	0	p	[10]	[0·41]	[11]	[p]	[9]	[p]	[11]
7	1206	8	0	0·05	89	0·05	79	0·05	89	0·05	99
8	1310	½	0	(0·81)	(7)	(0·87)	(8)	(0·94)	(6)	(0·62)	(8)
9	1379	4	1	0·45	27	0·45	25	0·45	27	0·46	30
10	1446	½ *b*	0	(0·81)	(9)	(0·87)	(8)	Plattenfehler		(0·74)	(10)
11	1574	00	0	[dp] *f*	[7]	[dp]	[5]	[dp]	[8]	[dp]	[9]
12	1621	4	3	0·67	38	0·65	35	0·69	38	0·66	41
13	2866	1	—	[p] Hg	[22]	[p]	[19]	[p]	[23]	[p]	[23]
14	2917	3	00?	(0·18)	(62)	(0·15)	(54)	(0·20)	(67)	(0·18)	(64)
15	3019	1	—	p	(17)	p	(17)	p	?	p	?
16	3054	2	00	[047] Hg	[43]	[0·39]	[37]	[0·46]	[44]	[0·55]	[47[

Weitere Frequenzen: Δν = 702 (00); 962 (00?); 1037 (00?); 1255 (00?).

Tabelle 5. *p-Brom-Toluol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte					
						Pl. 331		Pl 382		Pl. 383	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	293*	5	3	0·37	266	0·38	266	0·37	266	0·36	266
2	365	00	00	(0·74)	(13)	(0·54)	(15)	(1·17)	(11)	(0·51)	(14)
3	590	00	—	(0·57)	(15)	(0·60)	(14)	(0·66)	(16)	(0·44)	(14)
4	638	$1^1/_2$	1	(0·68)	44	0·64	41	0·78	48	0·62	44
5	793	6	$^1/_2$	0·07	177	0·05	172	0·08	171	0·07	189
6	1071	5	$^1/_2$	0·08	111	0·07	109	0·09	109	0·08	115
7	1180	0	00	[0·36]	[20]	[0·40]	[14]	[0·31]	[23]	[0·38]	[22]
8	1212	3	0	0·09	68	((0·05))	((75))	0·09	68	0·09	67
9	1302	0	0	(0·69)	(12)	(0·82)	(10)	(0·57)	(14)	(0·68)	(13)
10	1380	2	$^1/_2$	0·39	37	0·40	34	0·41	38	0·36	38
11	1446	00?	0	(0·80)	(10)	(1·05)	(10)	(0·68)	(11)	(0·68)	(10)
12	1595	3	2	0·71	71	0·64	66	0·75	74	0·73	72
13	2872	0	—	[0·34]Hg	[27]	[0·26]	[23]	[0·41]	[28]	[0·36]	[29]
14	2927	1	00	(0·16)	(51)	(0·14)	(51)	(0·18)	(51)	(0·15)	(50)
15	3056	$2b$	$^1/_2 b$	[0·41]Hg	[83]	[0·43]	[79]	[0·44]	[82]	[0·37]	[89]

Weitere Frequenzen: Δν=822 (00?); 847 (00); 894 (00?); 1014 (1); 1265(00); 2980 (00?).

Tabelle 6. *p-Jod-Toluol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte					
						Pl. 387		Pl. 391		Pl. 392	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	245	8	2	[0·28]	[243]	0·31	254	[0·27]	[212]	[0·24]	[251]
2	279	1	1	[0·85]	[82]	0·86	89	[0·79]	[80]	[0·86]	[75]
3	575	$^1/_2 b$	00?	0·40	23	—	—	0·37	22	0·43	24
4	633	1	$^1/_2$	0·78	41	0·85	48	0·70	41	0·82	38
5	786	8	$^1/_2$	0·09	184	(0·15)	(157)	0·07	209	0·09	176
6	810	$^1/_2$	—	p	29	—	—	p	28	p	29
7	1059	4	0	0·13	72	—	—	0·12	71	0·14	72
8	1180	1	00?	[0·20]	[32]	—	—	[0·19]	[32]	[0·20]	[31]
9	1210	3	00?	0·11	69	—	—	0·09	68	0 12	69
10	1302	0	0	(0·58)	(14)	—	—	(0·53)	(15)	(0·63)	(12)
11	1378	2	$^1/_2$	0·37	36	0·39	33	0·33	37	0·41	36
12	1592*	3	2	0·73	66	0·77	66	0·67	66	0·71	66
13	2919	1	00?	(0·21)	(50)	—	—	(0·19)	(50)	(0·22)	(50)
14	3052	2	$^1/_2$	[0·44]Hg	[81]	—	—	[0·45]	[83]	[0·43]	[78]

Weitere Frequenzen: Δν=359 (00?); 480 (00?); 1436 (00?); 1634 (00?); 2974 (00?).

Tabelle 7. *p-Chlor-Toluol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 328		Pl. 347	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	306*	2	1½	0·84	62	0·81	62	0·86	62
2	377	5	1½	0·28	100	0·25	110	0·30	89
3	640	2	1½	0·80	37	0·82	40	0·78	33
4	696	0	00?	[dp] *g*-797	[8]	[dp]	[9]	[dp]	[7]
5	796	6	½	0·09	119	0·08	136	0·09	101
6	821	½	00?	[0·22]	[19]	[0·18]	[19]	[0·25]	[19]
7	1092	6	½	0·09	104	0·08	111	0·09	97
8	1208	4	0	0·09	41	(0·10)	(40)	0·09	42
9	1302	0	0	(0·84)	(9)	(0·78)	(8)	(0·89)	(9)
10	1379	2	½	0·45	26	(0·38)	(22)	0·49	28
11	1446	00	00	(0·81)	(9)	(0·75)	(9)	(0·86)	(8)
12	1600	3	2½	0·66	55	0·70	54	0·62	55
13	2927	1	—	(0·23)	(45)	(0·21)	(42)	(0·25)	(47)
14	3055	2 *b*	½	[0·52] Hg	[70]	[0·47]	[67]	[0·56]	[73]

Weitere Frequenzen: Δν = 915 (00?); 1174 (00?); 1263 (00); 2979 (00).

Tabelle 8. *p-Anisidin.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 400		Pl. 401	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	373*	1 *b*	½	0·73	29	0·68	29	0·78	29
2	427	1	¼	0·69	26	0·67	26	0·71	25
3	526	½	—	0·83	17	0·91	17	0·74	16
4	646	1	½	0·77	26	0·70	27	0·84	24
5	712	0 *b*	0 *b*	0·69	18	0·61	18	0·76	17
6	827	10 s. *b*	1 *b*	[0·08]	[139]	[0·07)	[141]	[0·08]	[137]
7	842								
8	1037	0	—	(0·54)	(9)	(0·42)	(9)	(0·66)	(8)
9	1173	4	1½	0·23	41	0·20	42	0·26	40
10	1241	2	¼	[0·21]	[27]	[0·18]	[27]	[0·24]	[27]
11	1268	3	¼	0·19	41	0·18	41	0·20	41
12	1296	2	—	[0·27]	[32]	[0·23]	[31]	[0·30]	[32]
13	1454	00	½	(0·95)	(10)	(0·94)	(10)	(0·96)	(10)
14	1622	5	3	0·45	72	0·41	69	0·49	74
15	2835	00	—	(0·36)	(23)	(0·36)	(25)	(0·36)	(20)
16	2944	00	—	(0·35)	(17)	(0·26)	(16)	(0·43)	(18)
17	3011	0	—	[0·46] *f*?	[23]	[0·43]	[23]	[0·49]	[23]
18	3069	2½	½	[0·49] Hg	[49]	[0·48]	[49]	[0·49]	[48]

Weitere Frequenzen: Δν = 244 (00); 1329 (0).

Tabelle 9. *p–Oxy-Anisol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte Pl. 398		Einzelwerte Pl. 399	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	377	2*b*	1*b*	0·68	49	0·71	54	0·66	46
2	439	$^3/_4$	0	0·58	23	0·61	24	0·57	22
3	521	00?	—	(0·90)	(13)	(0·94)	(13)	(0·88)	(13)
4	645	2	1	0·85	33	0·93	35	0·81	32
5	708	$^1/_2$	$^1/_2$	(0·82)	(18)	(0·98)	(19)	(0·74)	(18)
6	827	10 s. *b*	1 s. *b*	0·10	144	0·10	157	0·10	138
7	845								
8	1169	3*b*	0*b*	[0·27]	[40]	[0·29]	(41)	[0·26]	[40]
9	1260	4*b*	00	0·18	56	0·17	55	0·18	56
10	1296	3	00?	[0·32]	[38]	[0·31]	[37]	[0·33]	[39]
11	1452	$^1/_4$*b*	0*b*	0·94	15	0·98	15	0·92	15
12	1614*	3	2	0·68	31	0·67	31	0·69	31
13	2837	$^1/_4$	—	0·25	20	0·24	23	0·25	19
14	3007	0	—	(0·54)	(17)	(0·55)	(21)	(0·53)	(15)
15	3073	2	—	[0·43] Hg	[54]	[0·36]	[60]	[0·46]	[51]

Weitere Frequenzen: Δν=247 (00*b*); 1036 (00?); 1357 (0); 2942 (00).

Tabelle 10. *p-Fluor-Anisol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte Pl. 393		Einzelwerte Pl. 394	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	244	00*b*	—	[0·60]	[27]	[0·59]	[27]	[0·61]	[27]
2	376*	3	2	0·56	108	0·54	108	0·58	108
3	428	2	1	0·49	41	0·52	41	0·46	41
4	526	$^1/_2$	00?	(0·69)	(18)	(0·59)	(18)	(0·78)	(17)
5	638	2	1	0·80	45	0·82	46	0·77	44
6	701	$^1/_2$	$^1/_2$	0·78	23	0·80	21	0·75	24
7	831	8	$^1/_2$	0·08	229	0·07	226	0·08	232
8	852	3	—	p	[64]	p	[62]	p	[66]
9	1035	0	00?	(0·44)	(13)	(0·44)	(12)	(0·43)	(13)
10	1151	2	$^1/_2$	0·41	38	0·40	36	0·41	40
11	1180	1	—	[0·26]	[30]	[0·25]	[27]	[0·26]	[33]
12	1249	4	0	0·09	66	0·09	63	0·09	68
13	1297	3	$^1/_4$	0·22	47	0·20	44	0·23	49
14	1455	1	$^1/_4$	0·72	20	0·67	19	0·76	21
15	1605	1	$^1/_2$	0·73	32	0·67	30	0·79	34
16	2834	$^1/_2$	—	[0·24] Hg	[28]	[0·20]	[26]	[0·28]	[29]
17	2957	0	—	p	(15)	p	(13)	p	(17)
18	3011	$^1/_2$	00	(0·56)	(26)	(0·46)	(22)	(0·75)	(33)
19	3080	2	—	[0·36] Hg	[82]	[0·34]	[79]	[0·37]	[85]

Weitere Frequenzen: Δν=174 (00?).

Tabelle 11. *p-Methyl-Anisol.*

	$\Delta\nu$	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 353		Pl. 364	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	231	$^1/_2 b$	00	[0·57]	[17]	[0·48]	[16]	[0·65]	[18]
2	341*	$3b$	$2b$	0·63	56	0·64	56	0·62	56
3	420	3	1	0·36	48	0·34	49	0·38	46
4	522	$0b$	$00b$	(0·85)	(13)	(0·87)	(13)	(0·83)	(13)
5	641	2	2	0·85	33	0·80	34	0·90	32
6	710	$^1/_2 b$	0	[0·67] g-811	[15]	[0·56]	[15]	[0·77]	[15]
7	816	6	2	0·09	179	0·08	184	0·10	174
8	835	4	—	[0·00]	[60]	[0·00]	[59]	[0·00]	[61]
9	1039	$^1/_2$	00?	(0·45)	(10)	(0·39)	(10)	(0·50)	(9)
10	1178	4	$^1/_2$	0·18	47	0·17	46	0·18	47
11	1210	4	0	[0·08]	[41]	[0·07]	[41]	[0·09]	[41]
12	1243	3	00	[0·10]	[26]	[0·08]	[26]	[0·12]	[26]
13	1297	$3b$	$0b$	0·19	29	0·18	28	0·19	29
14	1376	3	1	0·56	24	0·56	24	0·56	24
15	1454	$2b$	$1b$	0·79	20	0·77	20	0·80	19
16	1590	00	00	[0·72]	[17]	[0·65]	[18]	[0·78]	[15]
17	1616	4	2	0·65	53	0·64	52	0·66	54
18	2839	$^1/_2$	—	p	(20)	p	(19)	p	(21)
19	2925	3	—	(0·18)	(41)	(0·14)	(40)	(0·21)	(41)
20	3010	$^1/_2$	00	(0·56)	(25)	(0·53)	(24)	(0·59)	(25)
21	3061	$2b$	0	[0·52] Hg	[46]	[0·52]	[44]	[0·51]	[46]

Tabelle 12. *p-Chlor-Anisol.*

	$\Delta\nu$	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 380		Pl. 381	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	308	2	0	0·31	59	0·33	52	0·29	66
2	337	2	1	[0·70]	[65]	[0·70]	[65]	[(0·56)]	[(63)]
3	365	2	$^1/_2$	0·30	74	0·32	68	0·28	79
4	506	$^1/_2 b$	00?	(0·68)	(16)	(0·67)	(14)	(0·69)	(17)
5	615*	2	$1b$	0·51	54	0·48	4	0·53	54
6	700	$^1/_2$	$0b$	[0·53] g-801	[23]	[0·57]	[19]	[0·49]	[26]
7	796	12	1	0·07	259	0·07	248	0·07	270
8	832	$^1/_2$	—	[0·27]	[14]	[0·28]	[13]	[0·26]	[14]
9	1000	1	00?	[0·24] g-1101	[18]	[0·26]	[18]	[0·21]	[18]
10	1036	1	00?	[0·26] f-1093	[22]	[0·22]	[20]	[0·30]	[23]
11	1092	10	1	0·09	139	0·08	141	0·09	137
12	1173	$4b$	$^1/_2 b$	0·18	54	0·17	55	0·18	52
13	1239	3	0	(0·14)	[32]	(0·12)	(33)	(0·15)	(30)
14	1291	4	$^1/_2$	0·19	46	0·20	47	0·18	45
15	1454	$^1/_2$	$^1/_2 b$	0·66	20	0·70	20	0·62	19
16	1494	0	0	[0·49] g-1595	[10]	[0·52]	[11]	[0·45]	[8]
17	1595	$7b$	5	0·62	74	0·64	76	0·60	72
18	2835	$^1/_2$	—	(0·25)	(27)	(0·29)	(29)	(0·20)	(24)
19	2948	$^1/_2 b$	00	(0·36)	(17)	(0·38)	(20)	(0·33)	(13)
20	3005	$^1/_2$	00	(0·63)	(19)	(0·66)	(20)	(0·59)	(18)
21	3072	2	$^1/_2$	[0·38] Hg	[69]	[0·35]	[72]	[0·40]	[66]

Weitere Frequenzen: $\Delta\nu = 149$ ($1b$); 210 (0); 418 (00?); 1405 (0).

Tabelle 13. *p-Dichlor-Benzol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 356		Pl 360	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	298	3	2	[0·73]	[65]	[0·67]	[64]	[0·76]	[66]
2	330	7	2	0·21	134	0·21	123	0·21	140
3	631	3	2	[0·78] *g*-732	[36]	[0·77]	[35]	[0·79]	[37]
4	748	10	½	0·06	104	0·05	100	0·06	106
5	812	00	00?	(0·65)	(7)	(0·72)	(6)	(0·62)	(7)
6	1075	5	0	[0·10]	[64]	[0·10]	[61]	[0·10]	[66]
7	1107	10	1	0·09	122	0·09	113	0·09	126
8	1173	1	0	(0·25)	(12)	(0·48)	(13)	(0·14)	(12)
9	1300	1*b*	0*b*	(0·55)	(11)	(0·45)	(14)	(0·60)	(9)
10	1378	½	00?	(0·54)	(6)	(0·38)	(7)	(0·62)	(6)
11	1578*	5	4	0·67	69	0·65	69	0·68	69
12	1632	00	00?	(0·72)	(7)	(0·75)	(8)	(0·70)	(7)
13	3068	3*b*	½*b*	[0·39] Hg	[67]	[0·35]	[59]	[0·41]	[71]

Weitere Frequenzen: Δν = 219 (00); 232 (00); 479 (00?); 509 (00?); 794 (00); 1229 (0*b*); 1429 (0).

Tabelle 14. *p-Brom-Anisol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 372		Pl. 373	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	265	4	1	[0·24]	[137]	[0·26]	[136]	[0·22]	[137]
2	324	1*b*	½*b*	0·63	46	0·68	45	0·58	47
3	483	0	—	(0·70)	(9)	(0·66)	(10)	(0·73)	(8)
4	503	00	—	(0·83)	(11)	(0·61)	(11)	(1·05)	(11)
5	604	1	—	(0·23)	(21)	(0·22)	(22)	(0·24)	(20)
6	634	1	½	0·78	34	0·75	34	0·80	34
7	700	½	0	[0·73] *g*-801	[13]	[0·79]	[13]	[0·67]	[13]
8	793	8	1	0·10	170	0·09	167	0·10	172
9	830	00?	00?	[0·55]	[14]	[0·55]	[11]	[0·54]	[16]
10	1005	1	—	(0·23)	(20)	(0·25)	(20)	(0·21)	(20)
11	1033	½	—	(0·00)	(12)	(0·00)	(12)	(0·00)	(11)
12	1072	4	½	0·14	70	0·12	74	0·16	66
13	1173	3*b*	½	0·20	56	0·17	57	0·23	54
14	1248	2	0*b*	(0·13)	(29)	(0·14)	(29)	(0·11)	(28)
15	1292	2	0*b*	0·20	34	0·23	33	0·17	34
16	1397	½*b*	00?	(0·38)	(8)	(0·42)	(7)	(0·34)	(8)
17	1452	½*b*	0	0·71	17	0·77	16	0·65	18
18	1594*	4*b*	3*b*	0·72	60	0·69	60	0·74	60
19	2836	½	—	(0·25)	(23)	(0·26)	(21)	(0·24)	(24)
20	2939	½	—	(0·32)	(15)	(0·42)	(15)	(0·22)	(14)
21	3072	2	½	[0·43] Hg	[63]	[0·45]	[62]	[0·41]	[64]

Weitere Frequenzen: Δν = 146 (00?); 866 (00?); 1492 (0); 1682 (00?).

Tabelle 15. *p-Dimethoxy-Benzol.*

	Δν	J_S	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl 396		Pl. 394	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	374	3	2	0·51	50	0·53	53	0·49	47
2	402	½	00	[0·73]	[20]	[0·69]	(20)	[0·76]	[19]
3	640	1½	1	0·86	32	0·95	32	0·77	32
4	713	1 *b*	¾	*g*-813 [0·72]	[23]	[0·80]	[23]	[0·63]	[23]
5	820	10	1 *b*	0·09	164	0·10	152	0·08	176
6	843	1	—	p	[21]	p	[20]	p	[21]
7	1026	½	00?	(0·27)	(13)	(0·25)	(13)	(0·29)	(12)
8	1164	2	1 *b*	>/< [0·17]	[51]	</> [0·17]	[50]	>/< [0·17]	[51]
9	1174	5	—						
10	1235	2	00	[0·16]	[31]	[0·14]	[29]	[0·18]	[33]
11	1266	4	—	0·12	40	0·12	39	0·12	40
12	1310	3	0	0·19	39	0·17	38	0·20	39
13	1454	1½ *b*	1 *b*	0·80	22	0·78	22	0·81	22
14	1614*	3	2	0·56	40	0·57	40	0·55	40
15	2833	1½	—	(0·22)	(33)	(0·21)	(31)	(0·23)	(34)
16	3001	½	0	(0·31)	(27)	(0·31)	(25)	(0·30)	(28)
17	3074	1	—	[0·43] Hg	[47]	[0·41]	[46]	[0·44]	[47]

Weitere Frequenzen: Δν = 151 (0); 214 (00?); 274 (00?); 519 (00?); 541 (00 *b*); 792 (0); 1294 (0).

Tabelle 16. *Anisol.*

	Δν	J_S	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 344		Pl. 348	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	209	2	1	[0·70]	[14]	[0·68]	[17]	[0·71]	[11]
2	264	2	1	[0·68]	[16]	[0·64]	[16]	[0·71]	[16]
3	443*	6	2	0·38	23	0·36	23	0·40	23
4	512	½	½	(0·86)	(6)	(0·73)	(5)	(1·12)	(7)
5	555	1	1	(0·76)	(9)	(0·62)	(9)	(1·04)	(9)
6	617	3	2	0·86	16	0·85	16	0·87	16
7	758	0	½	[0·65]	[13]	[0·62]	[13]	[0·68]	[13]
8	787	12	1	0·10	63	0·07	85	0·11	52
9	818	½	½	[0·82]	[8]	[0·76]	[8]	[0·87]	[8]
10	994	15	2	0·06	118	(0·07)	103	0·05	126
11	1033	8 *b*	1	[0·13] *e*-1018	[38]	[0·09]	[45]	[0·17]	[30]
12	1150	3	2	[0·87]	[11]	[0·78]	[11]	[0·96]	[10]
13	1175	8	2	0·38	30	0·34	34	0·41	25
14	1245	8	0	0·09	25	0·10	28	0·08	21
15	1297	5	00	0·18	14	0·16	14	(0·21)	(13)
16	1458	3	2	0·89	15	0·83	16	(1·02)	(12)
17	1601	8 *b*	6	0·72	38	0·63	45	0·81	31
18	2839	3	—	st. p.	(13)	st. p.	(12)	st. p.	(15)
19	2939	1 *b*	—	st. p.	(8)	st. p.	(6)	st. p.	(10)
20	3006	1	¼	(0·64)	(15)	(0·63)	(13)	(0·64)	(17)
21	3064	8 *b*	3 *b*	[0·39] Hg	[52]	[0·36]	[56]	[0·42]	[48]

Weitere Frequenzen: Δν = 1077 (00?); 1333 (00); 1381 (0 *b*).

Tabelle 17. *p-Chlor-Brom-Benzol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 408		Pl. 411	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	260	4	1½	[0·25]	[128]	[0·82]	[115]	[0·22]	[140]
2	283	1½	1½	[0·82]	[67]	[0·80]	[76]	[0·84]	[57]
3	335	00	00?	(0·68)	[13]	(0·50)	(16)	(0·77)	(11)
4	625	1½	1	0·83	32	(0·88)	(36)	0·81	30
5	698	00	—	[0·85] *f*	[7]	—	—	[0·85]	[7]
6	733	5	½	0·09	85	(0·12)	(74)	0·08	90
7	813	00?	—	(0·54)	(7)	—	—	(0·54)	[7]
8	1068	3	½	[1·16]	[54]	[0·18]	[55]	[0·15]	[54]
9	1087	6	1	[0·12]	[95]	[0·15]	[88]	[0·10]	[99]
10	1168	1½	½	0·33	17	(0·42)	(18)	0·28	16
11	1296	½*b*	0*b*	0·56	14	(0·58)	(21)	0·55	10
12	1368	0	—	(0·45)	(6)	p	(6)	(0·45)	(6)
13	1569*	3*b*	2*b*	0·77	39	0·71	39	0·80	39
14	3066	2	½	[0·41] Hg	[55]	[0·48]	[60]	[0·38]	[52]

Weitere Frequenzen: Δν = 156 (1*b*?); 220 (00?); 396 (00?); 480 (00?); 558 (00); 581 (0); 1136 (00?).

Tabelle 18. *p-Jodanisol.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 407		Pl. 410	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	226	8	3	[0·30]	[202]	[0·30]	[202]	[p]	[?]
2	306	½	0	[0·88]	[31]	[0·96]	[31]	[0·71]	[30]
3	503	00?	00?	(0·71)	(13)	(0·68)	(15)	(0·73)	(12)
4	586	2	00	(0·30)	(32)	(0·38)	(35)	(0·26)	(30)
5	630	1½	½*b*	0·72	26	0·77	31	0·69	23
6	693	00	00?	[0·71] *g*-794	[12]	[0·86]	[15]	[0·64]	[11]
7	787	8	1	0·10	135	0·11	132	0·08	140
8	815	0	00?	[0·51]	[16]	[0·51]	[18]	[0·51]	[14]
9	997	1½	00	[0·31]	[19]	[0·34]	[20]	[0·29]	[18]
10	1058	3	0	0·19	41	0·20	42	0·18	41
11	1172	5	1	0·17	62	0·17	60	0·16	63
12	1241	1½	00	0·20	24	(0·23)	(26)	0·18	23
13	1286	2	00	0·22	27	0·29	29	0·19	26
14	1392	00	00?	(0·51)	(8)	(0·77)	(9)	(0·41)	(8)
15	1448	00?	00?*b*	(0·75)	(12)	(0·82)	(13)	(0·71)	(11)
16	1483	00?	—	(0·51)	(9)	p	(7)	(0·51)	(10)
17	1588*	4	3	0·65	55	0·67	55	0·62	55
18	2833	00?	—	p	(17)	p	(24)	p	(13)
19	2936	00	—	p	(8)	—	—	p	(8)
20	3003	00?	—	p	(7)	—	—	p	(7)
21	3057	1*b*	0	[0·53] Hg	[48]	[0·53]	[64]	[0·53]	[40]

Weitere Frequenzen: Δν = 166 (2*b*); 412 (00); 942 (00?); 1032 (½); 1650 (00?).

Tabelle 19. *p-Chlor-anilin.*

	Δν	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 414		Pl. 415	
				ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	318	1	½	1·01	21	1·07	21	(0·88)	(22)
2	379	3	½	0·41	36	0·40	35	0·44	37
3	407	½	0	[0·98]	[14]	[0·82]	[14]	[1·30]	[14]
4	637	2	¼	0·55	27	0·55	27	0·56	27
5	828	6 (dopp.)	0 *b*	0·10	63	0·09	65	0·12	63
6	1002	1	00	(0·24)	(10)	(0·24)	(10)	(p)	(9)
7	1092 (*f*)	½	00	(0·34)	(7)	(0·34)	(7)	(p)	(4)
8	1090 (*e*)	8	1	0·11	67	0·09	68	0·14	67
9	1171	2	¼	(0·37)	(14)	(0·37)	(14)	(0·36)	(14)
10	1279	4 *b*	¼ *b*	0·23	25	0·22	25	0·26	24
11	1596 (*g*)	00?	—	0·96	(5)	(1·00)	(5)	(0·88)	(5)
12	1602* (*e*)	5	3	[0·58] 1621	[58]	[0·58]	[58]	[0·58]	[58]
13	3059	2	¼	[0·54] Hg	[42]	[0·49]	[40]	[0·65]	[0·42]

Weitere Frequenzen: Δν = 145 (2*b*), 268 (00), 705 (00); 889 (00?), 939 (00?), 1382 (00?), 1621 (2). Die Linie Nr. 5 ist eine Doppellinie: Δν = 821 (6), 836 (5).

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 98: Mehrfach substituierte Benzole XIII (Analyse der »Para«-Spektren)

Von

K. W. F. Kohlrausch und O. Paulsen

korresp. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

188. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. 1. 1939. — Vorgelegt in der Sitzung am 19. 1. 1939)

I. Einleitung.

§ 1. Die vorliegende Mitteilung war bereits abgeschlossen und zur Veröffentlichung bereitgestellt, als uns eine Arbeit von Langseth-Lord mit ganz ähnlicher Zielsetzung zu Gesicht kam, deren Ergebnisse nicht unberücksichtigt bleiben durften und uns zu einer Umarbeitung unserer Mitteilung veranlaßten.

In dem im Jahre 1936 herausgegebenen Bericht[1] über die Ramanspektren des Benzols und seiner Abkömmlinge wurde zum Schlusse bemerkt, daß durch die zusammenfassende Bearbeitung zwar ein gewisses, auf Symmetriebetrachtungen und auf Versuche am mechanischen Modell gestütztes Verständnis für die Haupteigenschaften der Derivatspektren gewonnen, dasselbe aber nur als Grundlage für die noch ausstehende eingehendere Bearbeitung des Gegenstandes zu werten sei. Eine solche versuchen wir im folgenden zunächst für die Spektren der parasubstituierten Benzole durchzuführen, zu deren Diskussion wir außer den Trenklerschen Modellbeobachtungen[2] nun auch Ultrarotmessungen (Lecomte[3]), Polarisationsmessungen (Paulsen[4]) und, dank der hohen Symmetrie der Substanzen, auch das modellmäßig errechnete Verhalten der Kettenfrequenzen heranziehen können.

Der die Diskussion leitende Gedanke ist die Forderung, daß sich die beobachteten Spektren unter gewissen Voraussetzungen

[1] K. W. F. Kohlrausch, Physik. Z. **37** (1936) 58.

[2] F. Trenkler, Physik. Z. **37** (1936) 338; dazu viele Einzelheiten in der nicht veröffentlichten Dissertation.

[3] J. Lecomte, J. Physique Radium **8** (1937) 489; **9** (1938) 13.

[4] O. Paulsen, Vgl. die vorangehende Mitteilung 97.

in jenen spektralen Übergang einfügen müssen, den man durch einparametrige adiabatische Variation der die Substituentenbindung charakterisierenden Größe f/μ (bzw. d/μ, g/μ) zwischen dem Spektrum des nicht substituierten Stammkörpers (hier Benzol C_6H_6) und dem des entsprechenden Radicals (hier $p-C_6H_4$) herstellen kann. Diese „Methode der variierten Substituenten" (KOHLRAUSCH[5]) ersetzt in gewisser Hinsicht und in gewissem Grade das TELLERsche „Produkttheorem" (vgl. REDLICH[6]), das für den speziellen Fall der Deuteriumderivate, bei denen *nur* die Masse H gegen D ausgetauscht und nichts an den Feder-Kräften f, d, g geändert wird, der spektralen Analyse wertvolle Dienste leistet.

Da diese Methode aber die Kenntnis des Spektrums des Stammkörpers voraussetzt, ist sie nur insoweit mit Sicherheit anwendbar, als diese Voraussetzung zutrifft. Nun sind von den 30 Schwingungen des Benzols nicht weniger als 11 (entsprechend 9 Frequenzen) unbeobachtbar, das heißt „verboten" im Raman- und inaktiv im Ultrarotspektrum. Sie können, so wie dies von KOHLRAUSCH[7] und später mit nahe gleichem Ergebnis von LORD-ANDREWS[8] durchgeführt wurde, auf rechnerischem Wege ermittelt werden, soweit die dazu benötigten Kraftkonstanten auch für andere beobachtbare Schwingungen maßgebend sind und aus diesen erschlossen werden können; doch sind die so erhaltenen Aussagen recht unsicher, da sie die Beschreibbarkeit des molekularen Kraftsystems durch das den WILSONschen Frequenzformeln[9] zugrunde liegende einfache Valenzkraftsystem voraussetzen und die Anharmonizität, die bei den CH-Schwingungen nicht mehr vernachlässigt werden darf, nicht berücksichtigen. Diese errechneten Frequenzwerte waren es, die wir trotz ihrer Unsicherheit neben den sicher bekannten unseren Überlegungen zugrunde legten in der Absicht, die sich dabei ergebenden Widersprüche zunächst für die Spektren der Para-, später für die der ortho-, meta-, mono- und trisubstituierten Benzole festzustellen und so hinreichende Anhaltspunkte für die wahre Lage jener unbeobachtbaren Benzolfrequenzen zu sammeln.

---

[5] K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. **25** (1937) 635; S. R. E. II S. 10 u. 163.

[6] O. REDLICH, Z. physik. Chem. (B) **41** (1937) 149.

[7] K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 305; dort ein Schreibfehler bei der Wiedergabe der WILSONschen Formeln. Der erste Summand von Gl. 19 hat als Zahlenfaktor nicht $^3/_2$, sondern $^3/_4$.

[8] R. C. LORD u. D. H. ANDREWS, J. physic. Chem. **41** (1937) 149.

[9] E. B. WILSON, Physic. Rev. **45** (1934) 706.

Und nun erschien, wie eingangs erwähnt, gerade vor der Einreichung unserer Mitteilung die Arbeit von LANGSETH-LORD[10], in der die Spektren aller 12 Deuteriumderivate des Benzols untersucht und unter Heranziehung des Produkttheorems ebenfalls zur Ermittlung der unbeobachtbaren Frequenzen des Benzols — sieben derselben werden angegeben — verwendet wurden. Ihre Ergebnisse sind fraglos besser fundiert als die nur durch Rechnung erhältlichen. Wir sind aber der Meinung, daß auch durch diesen wertvollen Beitrag die Aufgabe noch nicht restlos gelöst und ihre weitere Bearbeitung von einem anderen Standpunkt aus keineswegs überflüssig ist. Denn einerseits scheinen uns die dort gezogenen Schlüsse nicht immer zwangläufig und völlig zweifelsfrei zu sein, andrerseits ist es wieder die Anharmonizität, die Fehler in die errechneten Zahlenwerte hereinträgt. Um für letzteres ein ganz einfaches Beispiel zu bringen: Wäre aus irgend einem Grunde z. B. für die zur Klasse A_{2u} gehörige ultrarote Frequenz nur der Wert 503 in C_6D_6 bekannt, so würde nach der in diesem Falle trivialen Produktregel der entsprechende Frequenzwert in C_6H_6 zu 710 berechnet werden, während er in Wirklichkeit zu 671 beobachtet wurde; dies ist, wenn auch die Größenanordnung gewahrt bleibt, immerhin ein Fehler von 19%.

Wir halten demnach unser Arbeitsziel aufrecht und wollen an den Spektren der Benzolderivate unter anderem auch die Frage systematisch untersuchen, inwieweit mit ihren Aussagen die nun durch LANGSETH-LORD verbesserten Annahmen über die Höhe der unbeobachtbaren Benzolfrequenzen verträglich ist.

II. Modellmäßige Behandlung des Kettenspektrums.

§ 2. Die ebenen Schwingungsformen der Kette.

Wir benützen die durch die hohe Symmetrie der symmetrischen Paraderivate $p—X \cdot C_6H_4 \cdot X$ gebotene Möglichkeit, modellmäßige Rechnungen durchzuführen, dazu, um zunächst für das Verhalten der schwingenden *Kette* — die noch vorhandenen H-Atome werden als mit den C-Atomen unendlich fest gebunden [Masse (C+H)=13] angesehen — eine halbquantitative Erwartung abzuleiten und dieser die Beobachtung gegenüberzustellen. Zur besseren Verständigung seien zunächst in Fig. 1 die von TRENKLER[2] am mechanischen Modell beobachteten Schwingungs-

[10] A. LANGSETH u. R. C. LORD, Medd. Danske Vidensk. Selsk. **16** (1938) Nr. 16, S. 1—85.

formen der Ketten von Benzol und jenem Paraderivat eingetragen, bei welchem die Substituentenmassen m ungefähr gleich

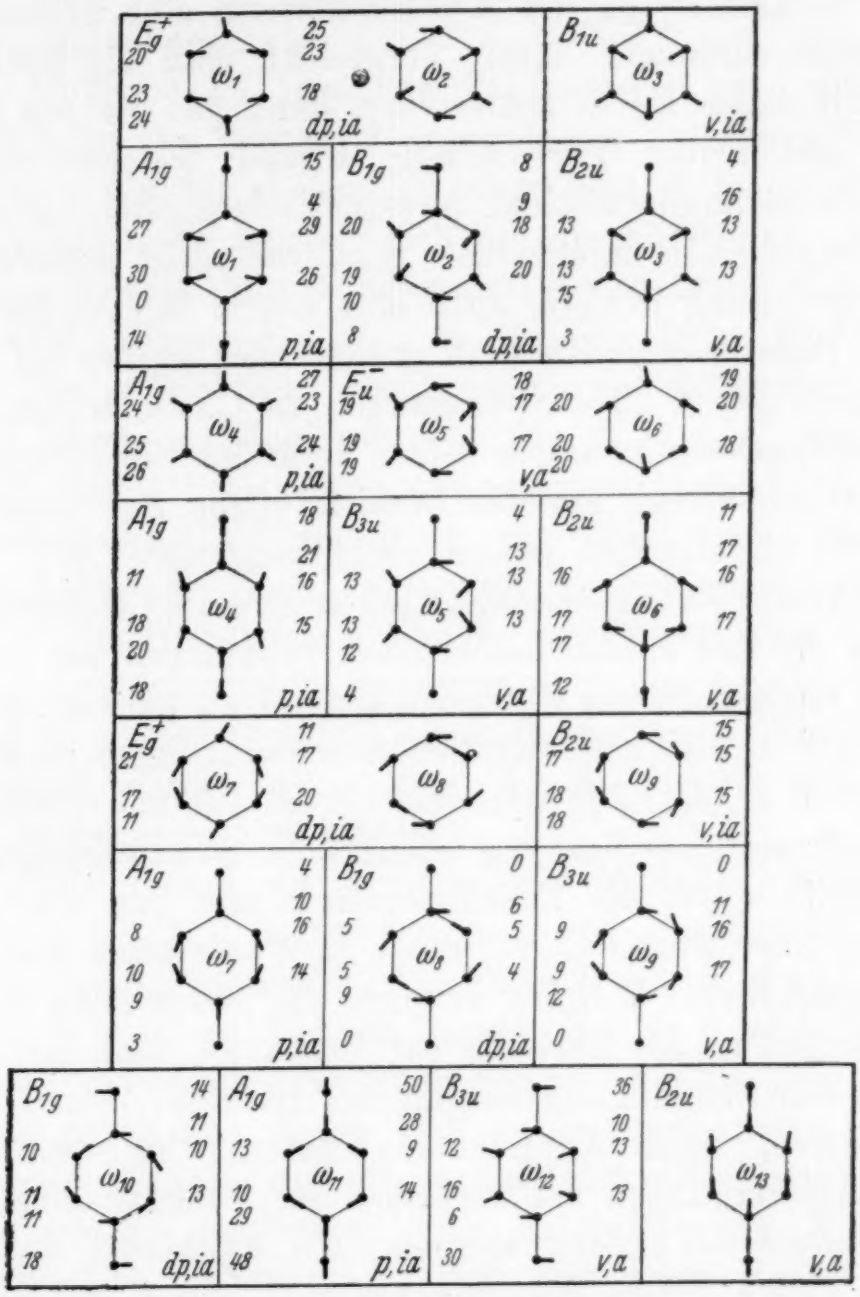


Fig. 1. Die am mechanischen Modell beobachteten Schwingungsformen der Ketten von Benzol und p-Xylol. Zu jeder Form ist angegeben: Links oben die Placzeksche Bezeichnung der Schwingungsklasse (vgl. S. R. E. II, S. 43 und 49), rechts unten die Auswahlregel für Streu- und Absorptionsspektrum; seitlich links und rechts die relativen Amplituden der einzelnen Massen, soweit hiefür Angaben (Trenklers Dissertation) vorliegen.

groß waren wie jede Ringmasse M (entsprechend etwa dem Fall des p-Xylols).

Bei dieser Gelegenheit sei auch die leidige Frage der Frequenzbezeichnung angeschnitten. *Eindeutig* angebbar ist nur die Symmetrie der Schwingungsform; zur totalsymmetrischen

Klasse A_{1g} der para-Derivate gehören aber z. B. schon 6 Schwingungsformen (4 Ketten, 2 CH-Schwingungen), die bei der Diskussion irgendwie auseinander gehalten werden müssen, so daß sich zur Vereinfachung der Ausdrucksweise eine nähere Bezeichnung kaum vermeiden läßt. Vergleicht man die Spektren von Benzol mit denen seiner D-Derivate, dann hat die für beide Substanzen *gleichartige* Verwendung irgend welcher einmal gewählter Bezeichnungen einen physikalischen Sinn, weil sich die Schwingungsformen mindestens insoferne nicht ändern, als eine Kettenschwingung in C_6H_6 auch eine solche in C_6D_6 bleibt. Wird aber die Substituentenmasse X gleich oder größer als die Ringmasse, dann gehen CH-Schwingungen in CX-Schwingungen über und die Kettenschwingungen selbst verändern ihre Form so stark, daß die Beibehaltung gleicher Bezeichnungen nur mehr formalen Sinn hätte, physikalisch jedoch irreführend wäre. Wir bezeichnen daher zunächst Kettenschwingungen anders als CH-Schwingungen, was sich für das später beschriebene Verfahren als nahezu unerläßlich erweist. Ebene Kettenschwingungen werden mit ω_i, nichtebene mit Γ_i bezeichnet; für die CH-Schwingungen verwenden wir die Symbole γ_i, δ_i, ν_i, je nachdem ob es sich um nichtebene oder ebene Deformations- bzw. um ebene Valenzschwingungen handelt. Aus Tabelle 4 ist der Zusammenhang mit der ursprünglichen auch von LANGSETH-LORD verwendeten WILSONschen Bezeichnungsweise ersichtlich. Weiters erfolgte die Bezifferung der Kettenschwingungen ω_i der Derivate bei TRENKLER nach ihrer Ähnlichkeit mit den Schwingungsformen des Benzols; nun ist, wie wir heute wissen, diese Ähnlichkeit insoferne eine zufällige, als manche Schwingungen bei Variation der Substituentenmasse ihre Form *weitgehend* ändern können. Mit Rücksicht darauf haben wir die TRENKLERsche Bezeichnungsweise zwar im wesentlichen beibehalten, aber in der Klasse A_{1g} folgende Veränderung vorgenommen: Was früher (vgl. auch Figg. 6 und 13 des Berichtes[1]) ω_1 war, wird jetzt ω_{11}, was ω_{11} war, wird ω_4, was ω_4 war, wird jetzt ω_1 genannt. Man kann diese Vertauschung vornehmen, ohne gegen das „Prinzip der Ähnlichkeit“ zu verstoßen — es ist im Gegenteil eher besser gewahrt — und man gewinnt eine gewisse Einheitlichkeit dadurch, daß für Substituenten mit $f/\mu = d/\mu = 0$ die Frequenzen ω_{10}, ω_{11}, ω_{12}, ω_{13} gegen Null gehen, alle anderen sich den Werten der gleichbezeichneten Benzolfrequenzen nähern, deren Schwingungsformen daher immer mehr und mehr approximiert werden müssen.

§ 3. Die modellmäßig berechneten Frequenzen der Kette.

Setzt man für die Valenzfederkräfte $F(C \cdot C)$, $f(C \cdot X)$, für die Deformationskonstante $D(C \cdot C)$, $d(C \cdot X)$ und die Massen $M(C+H)$, $M'(C)$, $m(X)$ passende Zahlenwerte ein, dann kann man mit Hilfe der von TRENKLER angegebenen Valenzkraftformeln[11] Frequenzwerte für die ebenen Schwingungen ω_1 bis ω_{13} der para-Kette ausrechnen. Es handelt sich um die Auflösung einer Gleichung vierten Grades (Symm. Klasse A_{1g}) und dreier Gleichungen dritten Grades (Klasse B_{1g}, B_{2u}, B_{3u}). Herr Dr. J. WAGNER hat, wofür wir ihm aufrichtigen Dank sagen, die Rechnung durchgeführt, und zwar mit Zahlenwerten für F, D, f, d, die auf gewisse Überlegungen[12] des einen von uns zurückgehen; nach ihnen ist die aromatische CX-Bindung um rund 20% fester anzusetzen als die aliphatische. Nach Fertigstellung der etwas mühsamen Rechnung — die Gleichung 4. Grades wurde mit dem GRAEFFEschen Näherungsverfahren ausgewertet — stellte es sich übrigens heraus, daß eine noch bessere Übereinstimmung mit den Molekülspektren erzielt worden wäre, wenn wir die Kräfte F und D um etwa 10% höher angesetzt hätten.

In Tabelle 1 sind die verwendeten Modellkonstanten (die Federkräfte F, f, D, d in 10^5 Dyn/cm) und die Ergebnisse der Auswertung zusammengestellt. Die Fälle Nr. 2, 3, 4 entsprechen dem Dimethyl-, Dichlor-, Dibrom-Benzol. Bei Nr. 5 ist der Sechserring mit zwei unendlich schwachen Federn in p-Stellung an zwei feste Wände gebunden; dieser Fall unterscheidet sich von dem des Benzols nur dadurch, daß die paragestellten Ringmassen etwas leichter sind als die restlichen; dies entspricht dem Modell des Radicals para-C_6H_4. Entartung tritt erst beim Benzol (letzte Spalte) ein, wo die Schwingungen ω_1 mit ω_2, ω_7 mit ω_8, ω_5 mit ω_6 frequenzgleich werden. Endlich ist bei Fall Nr. 1, dessen Frequenzwerte extrapoliert wurden, angenommen, daß zwei Nullmassen mit endlichen Federstärken in Parastellung gebunden sind; hier müssen wegen $f/m = d/m = \infty$ vier Frequenzen unendlich hoch werden, im übrigen müssen die endlichen Frequenzen der Systeme Nr. 1 und Nr. 5 gleich sein, denn in beiden Fällen

---

[11] In TRENKLERS[2] Veröffentlichung zwei Schreibfehler: In den Formeln Nr. 2 soll es im letzten Glied der zweiten und im ersten Glied der dritten Gleichung statt $3(F+D)/M$ heißen $3(F+3D)/M$.

[12] K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 527.

Tabelle 1. Modellmäßig berechnete Frequenzen.

Klasse	ω	Para-Benzol Nr. 1 $m=0$	Nr. 2 $f=5{\cdot}60$ $m=15$	Nr. 3 $f=4{\cdot}06$ $m=35{\cdot}5$	Nr. 4 $f=3{\cdot}39$ $m=79{\cdot}9$	Nr. 5 $f=0$ $m=\infty$	Benzol p—C_6
A_{1g} *p, ia*	ω_{11}	567	401	280	187	0	—
	ω_1	929	795	735	706	567	555
	ω_4	1533	1248	1102	1054	929	719
	ω_7	∞	1618	1573	1562	1533	1525
B_{1g} *dp, ia*	ω_{10}	558	357	286	245	0	—
	ω_2	1559	609	589	582	558	555
	ω_8	∞	1620	1602	1594	1559	1525
B_{2u} *v, a*	ω_{13}	935	682	506	407	0	—
	ω_3	1186	1042	1010	997	935	923
	ω_6	∞	1471	1333	1294	1186	1169
B_{3u} *v, a*	ω_{12}	1184	382	291	252	0	—
	ω_5	1610	1225	1214	1209	1184	1169
	ω_9	∞	1652	1639	1634	1610	1587
		$M'=12$, $M=13$; $F=6{\cdot}40$, $D=0{\cdot}541$, $d=f/10$					$M'=M=13$

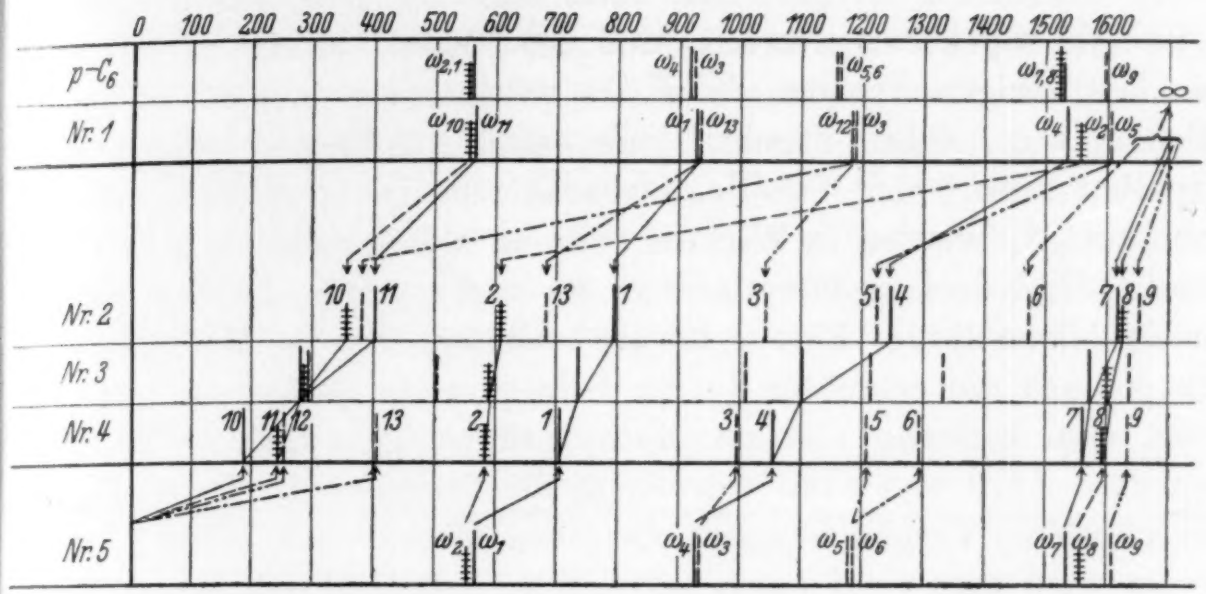
„weiß“ der Sechserring nichts von der Substitution; das eine Mal weil die Massen unendlich leicht, das andere Mal weil die Federkräfte unendlich schwach sind.

§ 4. Vergleich von erwarteten Ketten- und beobachteten Molekülspektren.

Die Ergebnisse von Tabelle 1 veranschaulichen erstens die weiter unten angeführten Grundsätze der „Methode der variierten Substituenten; f/μ, d/μ, g/μ variieren von dem für den Stammkörper giltigen Wert — hier ∞, sonst die CH-Bindungswerte — bis zu dem im Radical gültigen Wert Null. Zweitens erläutern sie unsere Bezeichnungsweise der Frequenzen; Die Indices 1—9 erhalten jene Frequenzen, die in die gleichbezeichneten des Radicals, das sich seinerseits spektral nur geringfügig vom Stammkörper unterscheidet, übergehen. Drittens ermöglicht der in

Fig. 2 zeichnerisch durchgeführte Vergleich mit den Molekülspektren eine beinahe zwangsläufige Zuordnung einiger Linien im Frequenzbereich unter 1800.

Berechnete Modell-Kettenspektren.



Beobachtete Molekülspektren.

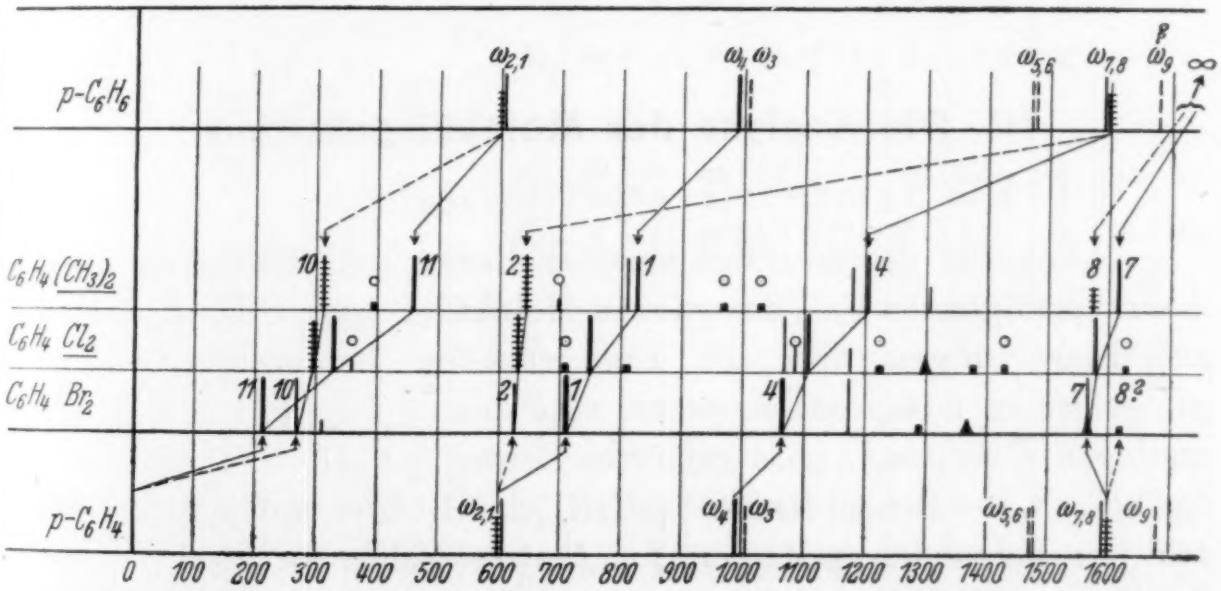


Fig. 2. In der oberen Hälfte (Modell-Kettenspektren) sind die Frequenzen von totalsymmetrischen Schwingungen ($A_1 g$) durch ausgezogene Linien, alle anderen durch quer- oder längsgestrichelte dargestellt, je nachdem sie im Ramanspektrum erlaubt ($B_1 g$) oder verboten ($B_2 u$, $B_3 u$) sind; nur ebene Schwingungen sind eingetragen. In der obersten Zeile das Kettenspektrum des Benzols (vgl. Tabelle 1). In der unteren Hälfte (beobachtete Molekülspektren) wurden depolarisierte Linien (soweit Beobachtungen vorliegen, sind die Substituenten unterstrichen) quergestrichelt, solche, deren ϱ nicht gemessen werden konnte, mit ○ bezeichnet.

Beim Vergleich mit den Molekülspektren ist zu beachten: An Stelle der jetzt nicht mehr berechenbaren Systeme Nr. 1 und Nr. 5 sind die Spektren von Benzol selbst unter Weglassung der

CH-Frequenzen (vgl. dazu w. u. Tabelle 4) eingetragen, wobei statt der Auswahlregeln für D_{6h} jene von D_{2h} verwendet wurden; so als ob der Sechserring einer schwachen, die Frequenzhöhen noch nicht beeinflussenden Störung in p-Stellung unterworfen wäre (Symbol p-C_6H_6). Dabei setzt man bezüglich des untersten „Radical"-Spektrums voraus, daß der Verlust zweier p-H-Atome an den übrigen Frequenzen nichts wesentliches ändert. Welchen Fehler man dabei begeht, kann man aus dem Vergleich der Spalten 5 und 6 der Tabelle 1 abschätzen: Die Kettenfrequenzen von p-C_6H_4 werden in Wirklichkeit ein wenig höher sein als die von C_6H_6; doch spielt dies für die vorliegenden Zwecke keine maßgebliche Rolle. Ferner ist zu beachten, daß im Molekülspektrum auch die erlaubten Γ-, γ-, δ-Frequenzen zusätzlich vorhanden sein können; die zur Methylgruppe gehörigen δ(CH)-Frequenzen 1370 und 1440 wurden nicht eingetragen. Trotz dieser verringerten Vergleichbarkeit zwischen Modell- und Molekülspektrum wird man wohl kaum bezweifeln, daß die durch Eintragung der Ziffern 1, 2, 4, 7, 8, 10, 11 getroffene Zuordnung der betreffenden Molekülfrequenzen das Richtige trifft.

III. Die Analyse des Molekülspektrums.

§ 5. Die Symmetrieverhältnisse.

Auch für den merklich verwickelteren und rechnerisch nicht mehr verfolgbaren Fall des ganzen Moleküles para-$C_6H_4 \cdot X_2$ lassen sich Erwartungen über die Frequenzhöhe der dreißig Schwingungsformen aussprechen, wenn man den zu Tabelle 1 bzw Fig. 2 analogen Übergang: para-gestörtes Benzol (p-C_6H_6) → Paraderivat (p-$C_6H_4 \cdot X_2$) → Benzol-Radical p-C_6H_4) durchführt und bedenkt, daß für ihn Folgendes gelten muß: *Erstens* gehen je zwei γ(CH)-, δ(CH)-, ν(CH)-Schwingungen über in Kettenschwingungen. *Zweitens* müssen es sechs mit diesen CH-Schwingungen gleichrassige *t*Kettenschwingungen sein, die für $f/\mu = d/\mu = g/\mu = 0$, also im Spektrum von p-C_6H_4, Null werden. *Drittens* dürfen während des ganzen Überganges (*ein*parametrige Variation, nämlich nur die von f/μ vorausgesetzt; die Größen d/μ, g/μ sollen sich mit ihr proportional ändern) die Frequenzen nie zunehmen. *Viertens* dürfen (*adiabatische* Variation vorausgesetzt) Frequenzen gleicher Rasse nicht entarten, d. h. die zugehörigen Frequenzkurven dürfen sich nicht überschneiden.

Die Frage, zu welcher Rasse die oben unter „erstens“ und „zweitens“ genannten sechs Schwingungen gehören, läßt sich durch Abzählen der in p-C_6H_6 einerseits, in p-$C_6H_4X_2$ andrerseits auf die einzelnen Rassen entfallenden Ketten- und CH-Schwingungen leicht entscheiden. Diese Abzählung ist in Tabelle 2 für die Symmetrien D_{6h} bzw. D_{2h}, bzw. C_{2v} entsprechend C_6H_6, bzw. p-C_6H_6 und p-$C_6H_4 \cdot X_2$, bzw. p-C_6H_4XY enthalten.[13] Beim Übergang $D_{6h} \rightarrow D_{2h}$ verschwindet die Achse C_z^6, daher Aufspaltung aller Entartungen; beim Übergang $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ verschwindet σ_y, daher Ununterscheidbarkeit aller in D_{2h} *nur* bezüglich σ_y verschiedener Formen. Die σ_z-Ebene ist die Figurenebene; in der σ_x-Ebene liegen die paraständigen Bindungen.

Tabelle 2. Symmetrie-Eigenschaften der Schwingungen in C_6H_6, p-C_6H_6, p-$C_6H_4X_2$, p-C_6H_4XY.

D_{6h}								D_{2h}										C_{2v}		
	C_z^6	σ_x	σ_y	σ_z	C_6H_6				σ_x	σ_y	σ_z	p-C_6H_6			p-$C_6H_4X_2$				σ_x	σ_z
A_{1g}	*s*	*s*	*s*	*s*	1 ω		1 ν	A_{1g}	*s*	*s*	*s*	3 ω	1 δ	2 ν	4 ω	1 δ	1 ν	A_1	*s*	*s*
E_g^+	*e*	*e*	*e*	*s*	2 ω	1 δ	1 ν	B_{1g}	*as*	*as*	*s*	2 ω	2 δ	1 ν	3 ω	1 δ	1 ν	B_1	*as*	*s*
A_{2g}	*s*	*as*	*as*	*s*		1 δ														
A_{1u}	*s*	*as*	*as*	*as*				A_{1u}	*as*	*as*	*as*	1 Γ	2 γ		1 Γ	1 γ		A_2	*as*	*as*
E_u^+	*e*	*e*	*e*	*as*	1 Γ	1 γ		B_{1u}	*s*	*s*	*as*	1 Γ	2 γ		2 Γ	1 γ		B_2	*s*	*as*
A_{2u}	*s*	*s*	*s*	*as*		1 γ														
B_{1g}	*as*	*as*	*s*	*as*				B_{2g}	*as*	*s*	*as*		1 γ			1 γ		A_2	*as*	*as*
E_g^-	*e*	*e*	*e*	*as*		1 γ		B_{3g}	*s*	*as*	*as*	1 Γ	2 γ		2 Γ	1 γ		B_2	*s*	*as*
B_{2g}	*as*	*s*	*as*	*as*	1 Γ	1 γ														
B_{1u}	*as*	*s*	*as*	*s*	1 ω		1 ν	B_{2u}	*s*	*as*	*s*	2 ω	1 δ	2 ν	3 ω	1 δ	1 ν	A_1	*s*	*s*
E_u^-	*e*	*e*	*e*	*s*	1 ω	1 δ	1 ν	B_{3u}	*as*	*s*	*s*	2 ω	2 δ	1 ν	3 ω	1 δ	1 ν	B_1	*as*	*s*
B_{2u}	*as*	*as*	*s*	*s*	1 ω	1 δ														
1					2			3				4			5			6		

Aus dem Vergleich der Spalten 4 und 5 in Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß es die Rassen $A_{1g}(\nu)$, $B_{2u}(\nu)$, $B_{1g}(\delta)$, $B_{3u}(\delta)$, $B_{1u}(\gamma)$,

[13] Vgl. die Tabellen I und II des Berichtes. In Tabelle II eine fehlerhafte Angabe bei den CH-Schwingungen der Klassen $B_2(B_{2u})$ und $B_3(B_{3u})$ in D_{2h}: Statt 1 ν + 2 δ bzw. 1 ν muß es heißen 1 ν + 1 δ bzw. 1 ν + 1 δ.

$B_{3g}(\gamma)$ sind, zu denen die gesuchten Schwingungen gehören; auf diese Kenntnis stützt sich der in § 7 durchgeführte Übergang. Vorher sollen jedoch kurz die CH-Schwingungen der Paraderivate besprochen werden.

§ 6. Die CH-Schwingungen der Paraderivate.

Kennt man die Symmetrieeigenschaften (Tabelle 2), dann sind die schematisierten (vernachlässigte Koppelung mit den Kettenschwingungen, reines Valenzkraftsystem) CH-Schwingungsformen sofort angebbar. Denn wegen der hohen Symmetrie der ebenen Systeme D_{2h} ist die Bewegung für alle vier CH-Bindungen bestimmt, wenn die Bewegung einer derselben vorgegeben ist. Daher kann in jeder Klasse nur je eine γ-, δ- oder ν-Schwingung auftreten.

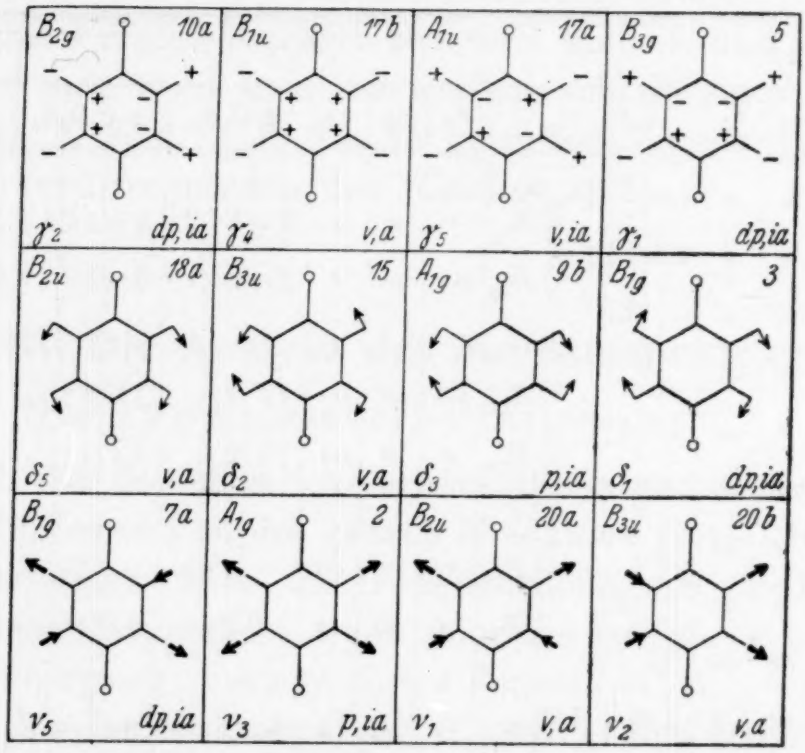


Fig. 3. Schematisierte Formen der CH-Schwingungen in den Paraderivaten. In jedem Feld links oben die Symmetrieklasse (vgl. Tab. 2), rechts oben die für die analoge Schwingungsform des Benzols gültige Wilsonsche Bezeichnungsweise, links unten die hier gewählte Bezeichnung, rechts unten die Auswahlregel für D_{2h}.

Die analogen Bewegungsformen in Benzol haben (vgl. Tabelle 4) folgende Frequenzen:

	D_{2h}	C_{2v}		D_{2h}	C_{2v}		D_{2h}	C_{2v}
$\gamma_5 =$	[845]	(*v*, *ia*)	(*dp*, *ia*)	$\delta_5 =$ (1035)	(*v*, *a*)	(*p*, *a*)	$\nu_5 =$ 3048	(*dp*, *ia*)	(*dp*, *a*)
$\gamma_4 =$	[845]	(*v*, *a*)	(*dp*, *a*)	$\delta_3 =$ 1178	(*p*, *ia*)	(*p*, *a*)	$\nu_3 =$ 3062	(*p*, *ia*)	(*p*, *a*)
$\gamma_2 =$	850	(*dp*, *ia*)	(*dp*, *ia*)	$\delta_2 =$ [1180] (?)	(*v*, *a*)	(*dp*, *a*)	$\nu_2 =$ (3075)	(*v*, *a*)	(*dp*, *a*)
$\gamma_1 =$	[1048]	(*dp*, *ia*)	(*dp*, *a*)	$\delta_1 =$ [1195]	(*dp*, *ia*)	(*dp*, *a*)	$\nu_1 =$ (3075)	(*v*, *a*)	(*p*, *a*)

Nicht geklammerte Werte sind aus dem Raman-, rund geklammerte aus dem Ultrarotspektrum bekannt, eckig geklammerte entsprechen unbeobachtbaren Benzolfrequenzen (vgl. w. u.). Die angegebenen Auswahlregeln gelten für p-$X \cdot C_6H_4 \cdot X$ (D_{2h}) bzw. p-$X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ (C_{2v}).

Man wird erwarten, daß, soferne nicht konstitutive Beeinflussung durch den Substituenten eintritt, die im Paraderivat erhalten gebliebenen CH-Schwingungen ihre Frequenzwerte im ungefähr gleichen Frequenzgebiet wie im nicht substituierten Benzol aufweisen werden. Durchmustert man daraufhin die Ramanspektren der Paraderivate, so kommt man zu dem Ergebnis, daß mit Sicherheit nur δ_3 und ν_3 nachweisbar sind. Von der Diskussion der ν(CH)-Werte sei zunächst abgesehen, da sie erstens ohnedies eindeutig zugeordnet werden können und da zweitens die beobachteten Zahlenwerte häufig (wenn nur mit Hge-Erregung gearbeitet werden kann) durch Überdeckung mit Quecksilberlinien gestört sind. Über die δ_3-Frequenzwerte unterrichtet die Tabelle 3; bezüglich der zugehörigen ρ-Werte, die zwischen 0·18 und 0·38 liegen, vgl. die vorangehende Mitteilung 97.

Tabelle 3. Die CH-Deformationsfrequenz $\delta_3 \sim 1176$ ($\rho \sim 0{\cdot}24$) in $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

X \ Y	NH_2	OH	OCH_3	F	CH_3	Cl	Br	J
NH_2	1175 (3)	1169 ($^1/_2$)	1171 (4)	1150 (0)	1179 (3)	1160 (0)	1172 (3)	1184 (3)
OH	1169 ($^1/_2$)	1158 (1)	1168 (4)	1150 (4)	1170 (3)	1165 (2)	1186 (3)	n. b.
OCH_3	1171 (4)	1168 (4)	1177 (5)	1150 (3)	1178 (5)	1176 (2)	1169 (4)	1177 (6)
F	1150 (0)	1150 (4)	1150 (3)	n. b.	1157 (3)	n. b.	1154 (4)	1155 (3)
CH_3	1179 (3)	1170 (3)	1178 (4)	1157 (3)	1182 (2)	1177 (1)	1175 (2)	1178 (1)
Cl	1160 (0)	1165 (1)	1173 (3)	n. b.	1177 (1)	1173 (1)	1166 (2)	1172 (3)
Br	1172 (3)	1168 (3)	1169 (4)	1154 (4)	1175 (2)	1166 (2)	1170 (5)	1170 (2)
J	1184 (3)	n. b.	1177 (0)	1155 (3)	1178 (1)	1172 (3)	1170 (2)	1178 (3)

n. b. . . . nicht bearbeitet

Sieht man von den Fluorderivaten ab, so beträgt das Gesamtmittel $\overline{\delta}_3 = 1173$, wobei die Oxyderivate etwas unternormale Werte aufweisen. Auffallend unternormal mit einem Mittel-

wert 1153 verhalten sich die Fluorderivate; dies gehört zu jenen Anomalien, die man auch im Monofluor- und im ortho- und meta-Fluor-X-Benzol feststellen kann. Man kann derzeit wohl nichts anderes tun, als solche Anomalien zu sammeln in der Hoffnung, daß ihre Gesamtheit einmal eine Erklärung für die spektrale Sonderstellung der Fluorsubstitution nahelegen wird.

Für die Nachweisbarkeit der Frequenzen γ_2, γ_4, γ_5, die in unsymmetrischen Paraderivaten alle erlaubt sind, liegen die Verhältnisse insoferne ungünstig, als das Frequenzgebiet um 850 häufig von starken polarisierten Linien anderer Herkunft besetzt ist; ist dies nicht der Fall, dann treten manchmal schwache Linien hervor, deren Durchschnittswert aber um 815 cm^{-1} liegt, also nahe dort, wo auch in den Ultrarotspektren[14] kräftige und ziemlich lagenkonstante Absorptionsstellen auftreten, die von LECOMTE[3] der Schwingung γ_4 zugeordnet werden.

Im Frequenzgebiet um 1040 (γ_1 und δ_5) findet man sowohl für $X \cdot C_6H_4 \cdot X$ als für $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ sehr häufig Raman-Linien, die aber stets sehr schwach sind, obwohl δ_5 im unsymmetrischen Paraderivat polarisiert sein sollte. Im Ultrarot wird eine insgesamt zwischen 980 und 1090 variierende intensive Absorptionsstelle von LECOMTE der Schwingung δ_5 zugeordnet. Im Hinblick auf die ausgeprägte Lagenkonstanz von δ_3 (Tabelle 3) ist diese X-Empfindlichkeit von δ_5 unerwartet.

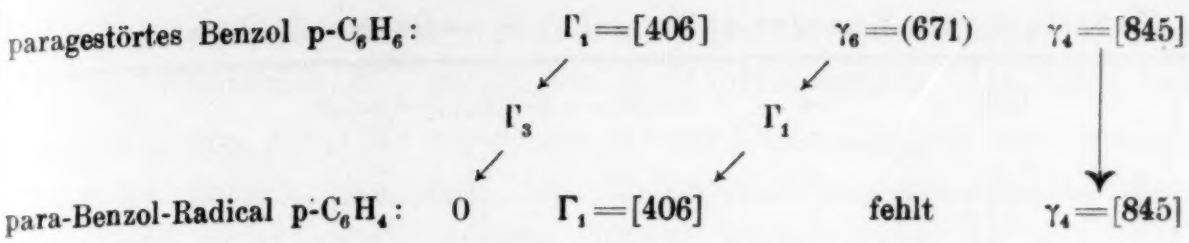
Die Frequenz $\delta_1 = [1195]$ fehlt im Ramanspektrum der Paraderivate. Die Ultrarotspektren zeigen hier zwar häufig Absorption; doch ist deren Deutung vermutlich eine andere, da die Absorptionsfrequenz auch in symmetrischen Paraderivaten auftritt.

§ 7. Der erwartete vollständige Frequenzübergang Benzol $C_6H_6 \rightarrow$ Paraderivat $C_6H_4X_2 \rightarrow$ Benzol-Radical C_6H_4.

Die Anwendung der den Frequenzübergang betreffenden Grundsätze des § 5 bedingt, um ein Beispiel herauszugreifen, für die Rasse B_{1u}, in der ein $\gamma \rightarrow \Gamma$, ein $\Gamma \rightarrow 0$ gehen muß, folgende Frequenzverschiebung:

---

[14] Wir sind Herrn LECOMTE, der uns freundlicherweise die nicht veröffentlichten Zahlenergebnisse seiner systematischen Beobachtungen zur Verfügung stellte, hiefür zu großem Dank verpflichtet.



In dem irgendwo zwischen den beiden Grenzspektren liegenden Spektrum von $C_6H_4X_2$ sind somit zu erwarten: Eine Γ-Frequenz zwischen 0 und 406, eine Γ-Frequenz zwischen 406 und 670, eine γ-Frequenz um 845; alle Frequenzen sollten in Absorption beobachtbar sein. Führt man in dieser Art den Übergang für alle Klassen des Systems D_{2h} aus, dann gelangt man zu den Angaben der Tabelle 4.

In Feld I derselben stehen an erster Stelle die WILSONschen[9] Bezeichnungen, hierauf die hier gewählten, dann die Klassenbezeichnung[15] und Auswahlregeln, alles gültig für C_6H_6. In Feld II ist zuerst die beim Übergang $C_6H_6 \rightarrow$ p-C_6H_6 eintretende Aufspaltung der entarteten Schwingungen ersichtlich gemacht und der von LANGSETH-LORD für Benzol angegebene Frequenzwert eingetragen. Dann ist die für p-$C_6H_2X_2$ gewählte Bezeichnungsweise zugleich mit dem Übergang der CH- in die Kettenschwingungen angegeben und weiters der Frequenzgrenzwert, der in p-C_6H_4 erreicht wird. Endlich sind Klassenbezeichnung und Auswahlregel für D_{2h} und daneben in Feld III dasselbe für C_{2v} angeführt.

Zu den Benzolfrequenzen ist noch zu erwähnen: Für δ_2 und ω_9 werden bei LANGSETH-LORD keine Werte angegeben. Die hier eingetragenen sind reine Schätzung, wobei es allerdings gewisse Überlegungen wahrscheinlich machten, daß $\delta_2 > \delta_{3,4}$ und $\omega_9 > \omega_{7,8}$ sein sollte. Weiters haben wir zwar die unbeobachtbare Benzolfrequenz ω_3 eckig geklammert, sind aber der Meinung, daß ihr Wert gesichert ist. Denn in 1, 3, 5-$C_6H_3X_3$ beobachtet man eine hochpolarisierte, fast völlig lagenkonstante Frequenz um 1000, die eine Kettenschwingung sein *muß*, weil es für dieses Derivat keine totalsymmetrische γ- oder δ-Schwingung geben kann. Allgemeine Überlegungen (KOHLRAUSCH[5]) einerseits, die Durchrechnung des Valenzkraftmodelles (BURKARD[16]) andrerseits haben wei-

[15] Bei LANGSETH-LORD[10] sind gegenüber den ursprünglichen PLACZEKschen (vgl. S. R. E. II, S. 43) Bezeichnungen jene der Klassen B_{1g}, B_{1u} und B_{2g}, B_{2u} miteinander vertauscht.

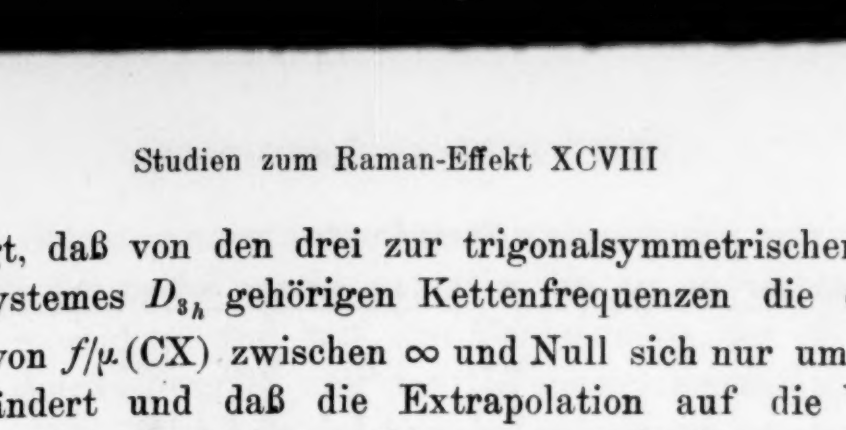
[16] O. BURKARD, Proceed. Indian Acad. (A) 8 (1938) 365.

Tabelle 4. Der Übergang: Benzol C_6H_6 → Benzol-Radical p-C_6H_4.

C_6H_6					→	p-C_6H_6 → p-$C_6H_4X_2$ → p-C_6H_4					p-C_6H_4XY
				D_6h					D_2h		C_{2v}
16 *a b*	$\Gamma_{1,2}$	E_u^+	*v*	*ia*	↗↘	$\Gamma_1 = [406] \rightarrow \Gamma_4 \rightarrow 0$	B_{1u}	*v*	*a*	B_2 *dp a*
						$\Gamma_2 = [406] \rightarrow \Gamma_2 \rightarrow [406]$	A_{1u}	*v*	*ia*	A_2 *dp ia*
6 *a b*	$\omega_{1,2}$	E_g^+	*dp*	*ia*	↗↘	$\omega_2 = 606 \rightarrow \omega_{10} \rightarrow 0$	B_{1g}	*dp*	*ia*	B_1 *dp a*
						$\omega_1 = 606 \rightarrow \omega_{11} \rightarrow 0$	A_{1g}	*p*	*ia*	A_1 *p a*
4	Γ_3	B_{2g}	*v*	*ia*	→	$\Gamma_3 = [664] \rightarrow \Gamma_5 \rightarrow 0$	B_{3g}	*dp*	*ia*	B_2 *dp a*
11	γ_6	A_{2u}	*v*	*a*	→	$\gamma_6 = (671) \rightarrow \Gamma_1 \rightarrow [406]$	B_{1u}	*v*	*a*	B_2 *dp a*
17 *a b*	$\gamma_{4,5}$	E_u^+	*v*	*ia*	↗	$\gamma_5 = [845] \rightarrow \gamma_5 \rightarrow [845]$	A_{1u}	*v*	*ia*	A_2 *dp ia*
					↘	$\gamma_4 = [845] \rightarrow \gamma_4 \rightarrow [845]$	B_{1u}	*v*	*a*	B_2 *dp a*
10 *a b*	$\gamma_{2,3}$	E_g^-	*dp*	*ia*	↗	$\gamma_3 = 850 \rightarrow \Gamma_3 \rightarrow [664]$	B_{3g}	*dp*	*ia*	B_2 *dp a*
					↘	$\gamma_2 = 850 \rightarrow \gamma_2 \rightarrow 850$	B_{2g}	*dp*	*ia*	A_2 *dp ia*
1	ω_4	A_{1g}	*p*	*ia*	→	$\omega_4 = 992 \rightarrow \omega_1 \rightarrow 606$	A_{1g}	*p*	*ia*	A_1 *p a*
12	ω_3	B_{1u}	*v*	*ia*	→	$\omega_3 = [1010] \rightarrow \omega_{13} \rightarrow 0$	B_{2u}	*v*	*a*	A_1 *p a*
18 *a b*	$\delta_{5,6}$	E_u^-	*v*	*a*	↗	$\delta_6 = (1035) \rightarrow \omega_{12} \rightarrow 0$	B_{3u}	*v*	*a*	B_1 *dp a*
					↘	$\delta_5 = (1035) \rightarrow \delta_5(\omega_3)$ [1010]*	B_{2u}	*v*	*a*	A_1 *p a*
5	γ_1	B_{2g}	*v*	*ia*	→	$\gamma_1 = [1048] \rightarrow \gamma_1 \rightarrow [1048]$	B_{2g}	*dp*	*ia*	B_2 *dp a*
9 *a b*	$\delta_{3,4}$	E_g^+	*dp*	*ia*	↗	$\delta_4 = 1178 \rightarrow \omega_2 \rightarrow 606$	B_{1g}	*dp*	*ia*	B_1 *dp a*
					↘	$\delta_3 = 1178 \rightarrow \delta_3(\omega_4)$ 992**	A_{1g}	*p*	*ia*	A_1 *p a*
15	δ_2	B_{2u}	*v*	*ia*	→	$\delta_2 = [1180] \rightarrow \delta_2 \rightarrow [1180]$	B_{3u}	*v*	*a*	B_1 *dp a*
3	δ_1	A_{2g}	*v*	*ia*	→	$\delta_1 = [1195] \rightarrow \delta_1 \rightarrow [1195]$	B_{1g}	*dp*	*ia*	B_1 *dp a*
19 *a b*	$\omega_{5,6}$	E_u^-	*v*	*a*	↗	$\omega_6 = (1485) \rightarrow \omega_3(\delta_2)$ [1035]*	B_{2u}	*v*	*a*	A_1 *p a*
					↘	$\omega_5 = (1485) \rightarrow \omega_5 \rightarrow (1485)$	B_{3u}	*v*	*a*	B_1 *dp a*
8 *a b*	$\omega_{7,8}$	E_g^+	*dp*	*ia*	↗	$\omega_7 = 1595 \rightarrow \omega_4(\delta_3)$ 1178**	A_{1g}	*p*	*ia*	A_1 *p a*
					↘	$\omega_8 = 1595 \rightarrow \omega_8 \rightarrow 1595$	B_{1g}	*dp*	*ia*	B_1 *dp a*
14	ω_9	B_{2u}	*v*	*ia*	→	$\omega_9 = [1680] \rightarrow \omega_9 \rightarrow [1680]$	B_{3u}	*v*	*a*	B_1 *dp a*
7 *a b*	$\nu_{5,6}$	E_g^+	*dp*	*ia*	↗	$\nu_6 = 3048 \rightarrow \omega_7 \rightarrow 1595$	A_{1g}	*p*	*ia*	A_1 *p a*
					↘	$\nu_5 = 3048 \rightarrow \nu_5 \rightarrow 3048$	B_{1g}	*dp*	*ia*	B_1 *dp a*
13	ν_4	B_{1u}	*v*	*ia*	→	$\nu_4 = [3060] \rightarrow \omega_6 \rightarrow (1485)$	B_{2u}	*v*	*a*	A_1 *p a*
2	ν_3	A_{1g}	*p*	*ia*	→	$\nu_3 = 3062 \rightarrow \nu_3 \rightarrow 3062$	A_{1g}	*p*	*ia*	A_1 *p a*
20 *a b*	$\nu_{1,2}$	E_u^-	*v*	*a*	↗	$\nu_1 = (3075) \rightarrow \nu_1 \rightarrow (3075)$	B_{2u}	*v*	*a*	A_1 *p a*
					↘	$\nu_2 = (3075) \rightarrow \nu_2 \rightarrow (3075)$	B_{3u}	*v*	*a*	B_1 *dp a*
I						II					III

ters gezeigt, daß von den drei zur trigonalsymmetrischen Klasse A_1' des Systemes D_{3h} gehörigen Kettenfrequenzen die eine bei Variation von f/μ(CX) zwischen ∞ und Null sich nur um wenige Promille ändert und daß die Extrapolation auf die Verhältnisse des nicht substituierten Ringes zwangläufig zu $\omega_4 \sim 992$, $\omega_3 \sim 1010\,cm^{-1}$ führt. Das Auftreten derselben Frequenz in den Mono- (S.R.E. II. S. 163) und Metaderivaten ist eine logische Folge der Symmetrieeigenschaften und Frequenzhöhen dieser beiden Benzolschwingungen.

Der adiabatisch gedachte Übergang führt in Tabelle 4 an den mit * und ** bezeichneten Stellen zu scheinbaren Widersprüchen: Von δ_5 und δ_3 wird erwartet, daß sie konstante δ-Schwingungen bleiben sollten; und doch müßten sie laut Tabelle einerseits einen Frequenzgang zeigen, andrerseits in p-C_6H_4 Frequenzstellen von Kettenschwingungen besetzen. Umgekehrt sollten ω_6 und ω_7 Kettenschwingungen bleiben und gehen doch laut Tabelle nach CH-Frequenzstellen. Offenbar tritt eine Vertauschung des Schwingungscharakters ein und der adiabatische Übergang z. B. für $\omega_7 \rightarrow \omega_4 \rightarrow 1176$ und $\delta_3 \rightarrow \delta_3 \rightarrow 992$ (beide von der Rasse A_{1g}) muß folgendermaßen aussehen:



Bei nicht adiabatischer Führung des Prozesses wird ein Überspringen der Systemzustände eintreten. Jedenfalls kommen an der Überkreuzungsstelle zwei gleichrassige Schwingungen in große Frequenznähe und es ist hier, wie immer man den Übergang im Gedanken bewerkstelligen mag, mit Resonanzabstoßung, also mit anomalem Verhalten der beiden Frequenzen zu rechnen.

§ 8. Der beobachtete Frequenzübergang in den Molekülspektren der symmetrischen Paraderivate.

Für symmetrische Paraderivate ist der Frequenzübergang in Fig. 4 dargestellt, u. zw. getrennt für die Raman- und ultra-

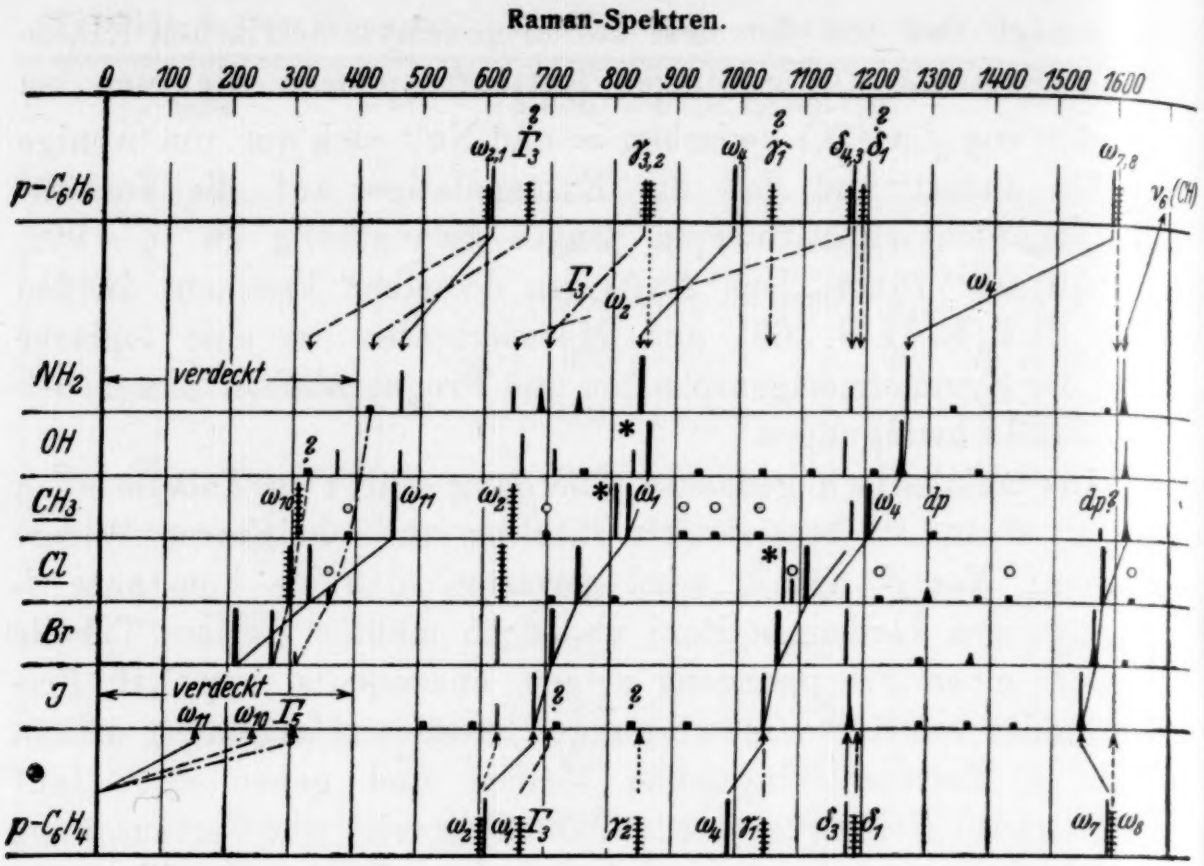


Fig. 4. Obere Hälfte: Der Übergang $p-C_6H_6 \longrightarrow p-C_6H_4$ für die im Ramanspektrum erlaubten Frequenzen. Untere Hälfte: Dasselbe für die in Absorption aktiven Frequenzen. In beiden Fällen ist die Zugehörigkeit der Übergänge zu Schwingungen verschiedener Rasse (vgl. Tab. 4) durch verschiedene Schreibweise der Übergangslinien kenntlich gemacht.

rotaktiven Schwingungen. In den Ramanspektren von p-$C_6H_4X_2$ lassen sich bis auf δ_1 und γ_1, γ_2 alle 12 zu erwartenden Frequenzen agnoszieren und mit den Forderungen der Modellrechnung, der Auswahlregeln und der „Grenzwertaussagen“ von Tabelle 4 vereinen. Nicht in das Erwartungsschema unterzubringen sind, abgesehen von einigen schwachen Linien, insbesondere die mit * bezeichneten kräftigen und sicher vorhandenen Linien in Hydrochinon, Xylol, Dichlorbenzol. Im letzten Falle wäre es allerdings denkbar, daß „*Fermi*-Resonanz“ ($\omega_{11}+\omega_1=330+750=$ $=1080\sim\omega_4$) im Spiele ist. *Fermi*-Resonanz tritt aber, obwohl sie möglich und zu erwarten wäre, in so vielen Fällen *nicht* ein, daß man mit dieser Erklärung unverständlicher Linienhäufungen vorsichtig sein soll. An einer Stelle nehmen die Frequenzen entgegen der Erwartung beim Übergang von oben nach unten zu, d. i. bei ω_7. Es wäre dies dahin auszulegen, daß eine Voraussetzung der Erwartung (*nur* Änderung von f/μ) nicht zutrifft und *die dynamischen Verhältnisse des Sechserringes bei Halogensubstitution anscheinend verändert werden.*

Ungünstiger liegen die Verhältnisse in der unteren Hälfte von Fig. 4. Abgesehen davon, daß die LECOMTEschen Messungen leider nur das Frequenzintervall 500—1200 cm^{-1} erfassen, sind von den in diesem Gebiet gefundenen Absorptionsstellen nur wenige als Grundtöne erklärbar. Dazu gehören ω_{13}, über welche Kettenfrequenz weiter unten noch gesprochen werden wird, γ_4, δ_5, ω_3. Allerdings liegt jetzt ω_3 beträchtlich höher als jene Werte, die in der Modellrechnung (Tabelle 1) gefunden wurden. Jedoch gehören laut Tabelle 4 außer ω_3, ω_{13}, ω_6 auch δ_5 und ν_1 zur Rasse B_{2u}; es ist möglich, daß die in der Modellrechnung nicht berücksichtigte Koppelung der Ketten- und CH-Schwingungen, insbesondere von ω_3 mit δ_5, eine Erhöhung der ω_3-Werte bewirkt. Auch über ω_3 wird im nächsten Abschnitt noch zu sprechen sein.

§ 9. Der Frequenzübergang im Molekülspektrum nicht symmetrischer Paraderivate.

Schließlich seien noch die Spektren der nichtsymmetrisch substituierten Paraderivate an einem Beispiel (an $X\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, weil hier Polarisationsmessungen vorliegen) besprochen, da sich hiebei einige neue Gesichtspunkte ergeben. In Fig. 5 wird folgender Übergang graphisch behandelt: Ausgangspunkt ist p′-C_6H_6,

d. i. in Parastellung *un*symmetrisch gestörtes Benzol (C_{2v}): Man läßt eine CH-Bindung übergehen nach $C \cdot CH_3$, also $p'\text{-}C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_3$; man läßt nun CH_3 unverändert und variiert die zweite p-CH-Bindung, bis man sie zum Verschwinden gebracht hat, also $C_6H_5 \cdot CH_3 \rightarrow p'\text{-}Y \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow$ Radical $p'\text{-}C_6H_4 \cdot CH_3$. Man verändert nun auch die noch vorhandene Substituenten-Bindung, bis sie verschwindet und gelangt so vom einwertigen Radical $p'\text{-}C_6H_4 \cdot CH_3$ über $p'\text{-}C_6H_4 \cdot X$ zum zweiwertigen Radical $p\text{-}C_6H_4$.

Fig. 5 ist in verschiedener Hinsicht lehrreich. Zunächst ergibt sich ganz allgemein, daß sich auch dieser Übergang $C_6H_6 \rightarrow p\text{-}C_6H_4$, mindestens was die Hauptlinien anbelangt, widerspruchsfrei durchführen läßt. Die Figur macht es z. B. unmittelbar verständlich, warum der Frequenzwert für ω_2 im Diderivat höher liegt als im Monoderivat und hier höher als in Benzol selbst. Sie läßt auch sofort erkennen, wie wenig sich der zwischen $p\text{-}X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ (C_{2v}) und $p\text{-}X \cdot C_6H_4 \cdot X$ (D_{2h}) bestehende Symmetrieunterschied auf die Beobachtbarkeit der 13 in D_{2h} verbotenen, in C_{2v} erlaubten Schwingungen auswirkt; selbst von den dabei totalsymmetrisch werdenden Schwingungen, d. i. $\omega_{13}, \delta_5 \sim 1035, \omega_6, \omega_3$, ist *nur* ω_3 (vgl. w. u.) kräftig ramanaktiv. Alle anderen treten, wenn überhaupt, nur andeutungsweise hervor.

Im einzelnen lassen sich durch Übergänge von der Art $C_6H_5 \cdot X \rightarrow p\text{-}Y \cdot C_6H_5 \cdot X \rightarrow$ Radical $p'\text{-}C_6H_4 \cdot X$ oder $C_6H_5 \cdot X \rightarrow$ $\rightarrow p\text{-}Y \cdot C_6H_4 \cdot X \rightarrow$ Radical $p'\text{-}Y \cdot C_6H_4$ noch wertvolle Aussagen gewinnen.

So muß die Frequenz ω_{13} z. B. in den p-substituierten Toluolen zwischen den Grenzwerten 522 und 784 liegen und dadurch die Fortsetzung des in Fig. 5 an dieser Stelle unterbrochenen Überganges zweier im Toluol benachbarter polarisierter Linien ermöglichen. Analog ermittelt man aus den anderen Monobenzolen für ω_{13} die Grenzen 417 und 701, bzw. 315 und 673, bzw. 266 und 654 für die p-substituierten Chlor-, bzw. Brom-, bzw. Jodbenzole. Greift man bestimmte Paraderivate $Y \cdot C_6H_4 \cdot X$ heraus, so kann man die Grenzen noch einengen: Chlortoluol kann als substituiertes Toluol (Grenzen 522—784) oder als substituiertes Chlorbenzol (Grenzen 417—701) aufgefaßt werden; daher muß ω_{13} zwischen 522 und 701 liegen; analog muß im Chlorbrombenzol ω_{13} zwischen 417 und 673 liegen usf. In der Tat findet LECOMTE in den so abgegrenzten Gebieten kräftige Absorptionslinien, die er — allerdings nur gestützt auf die TRENKLERschen Modellversuche — richtig als ω_{13} deutet.

Eigenartige Verhältnisse herrschen bei dem Linienpaar *e*, *e'* (vgl. die vorhergehende Mitteilung), das seinerzeit (Bericht[1]) mit ω_{11} (damals ω_{11} genannt) und ω_6 identifiziert wurde; letzteres

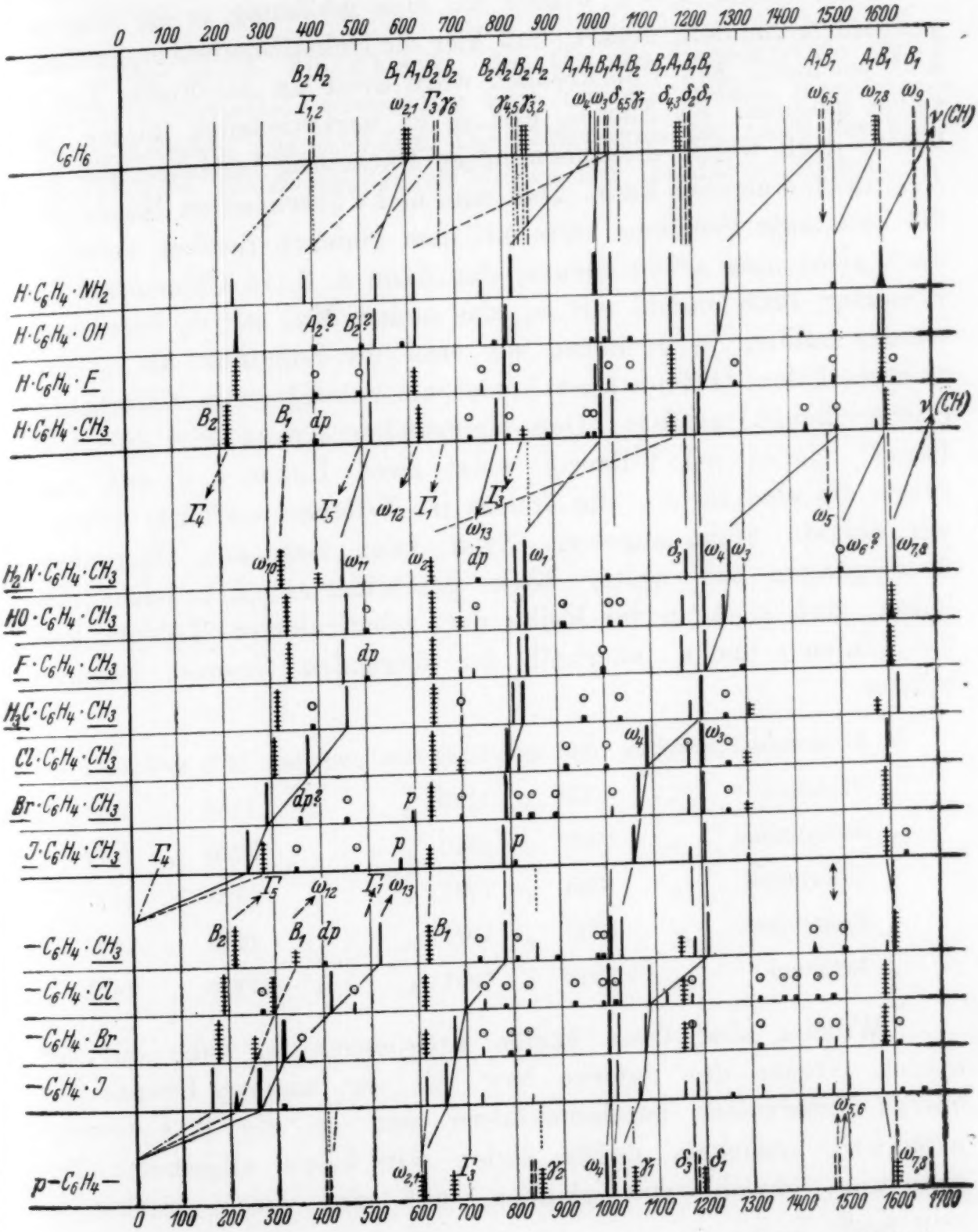


Fig. 5. Der spektrale Übergang p'-C_6H_4 ⟶ $C_6H_5\cdot CH_3$ ⟶ p'-Y · $C_6H_4CH_3$ ⟶ Radical p'-$C_6H_4\cdot CH_3$ ⟶ Radical p-C_6H_4. In der ersten Zeile ist das Spektrum von Benzol selbst eingetragen und die Zugehörigkeit der einzelnen Schwingungen zu den Rassen der Symmetrie C_{2v} (p'-C_6H_6) oberhalb durch die Buchstaben A_1, A_2, B_1, B_2 (vgl. Taf. 2 und 4) angegeben. Die inneren Frequenzen der Methylgruppe (1370, 1440) wurden weggelassen. Für Substanzen mit unterstrichenem Substituenten liegen Polarisationsmessungen vor.

kann nicht richtig sein, denn ω_6 muß (vgl. auch Tabelle 4) stets im Frequenzgebiet ober 1485 liegen. Es kann sich somit nur mehr um ω_3 handeln, wobei dahingestellt sei, welche Linie zu ω_3, welche Linie zu ω_4 gehört. Jedenfalls muß es sich in der Nähe der Stelle X=Y wieder um eine Ablösung in der Schwingungsform handeln derart, daß hier die Substituentenempfindlichkeit wechselt. Ein Überkreuzen wäre zwar an der Stelle X=Y selbst möglich, da hier ω_3 und ω_4 zu verschiedenen Rassen gehören; doch würde dies notwendige Entartung bedeuten, die für D_{2h} nicht eintreten kann. Daß man nicht überkreuzen lassen und die konstante Frequenz stets mit dem gleichen Zeichen versehen darf, sieht man schon daraus, daß dann z. B. in Chlortoluol die Frequenz 1208 einmal mit ω_4, das andere Mal mit ω_3 bezeichnet werden müßte, je nachdem, ob man die Substanz als substituiertes Toluol (1208=konst.) oder als substituiertes Chlorbenzol (1080=konst.) auffaßt. Den eigentlichen Grund für die „*e*, *e'*-Regel" (jedes p-X-Y-Benzol weist zwei Linien *e*, *e'* auf, von denen die eine im X-, die andere im Y-Benzol auftritt) können wir derzeit nicht angeben. Zwar kann man aus Übergangsüberlegungen der weiter oben geschilderten Art leicht ableiten, daß z. B. in der Reihe der substituierten Toluole sich die Linien *e* und *e'* innerhalb der folgenden Grenzen befinden müssen:

In	Aminotoluol	zwischen	1000	und	1220	bzw. zwischen	1275	und	1477
„	Oxytoluol	„	1000	„	1220	„ „	1253	„	1477
„	Methyltoluol	„	1000	„	1220	„ „	1220	„	1477
„	Chlortoluol	„	1000	„	1083	„ „	1220	„	1477
„	Bromtoluol	„	1000	„	1072	„ „	1220	„	1477
„	Jodtoluol	„	1000	„	1061	„ „	1220	„	1477

Warum aber diese beiden Frequenzen so nahe mit der oberen Grenze des unteren bzw. mit der unteren Grenze des oberen Intervalles zusammenfallen und so die *e*, *e'*-Gesetzmäßigkeit bewirken, dafür finden wir keine allgemeine Begründung, obwohl wir glauben, daß eine solche vorhanden sein muß.

Bei Fig. 5 ist aber auf Unstimmigkeiten und Unklarheiten hinzuweisen, zu deren Behebung es noch weiterer Versuche bedarf. Eine Reihe von schwachen Linien, insbesondere die recht häufig auftretenden Linien um 500, 700, aber auch die kräf-

tigen, polarisierten Linien neben ω_1 fanden noch keine Erklärung. Ferner ist nicht einzusehen, warum in den Monoderivaten für die Linie $\omega_{7,\,8} \sim 1600$ vollständige Depolarisation vorhanden sein soll, während in den Paraderivaten nur $\rho \sim 0{\cdot}66$ gefunden wurde.

Wir haben die Absicht, die für die Paraderivate durchgeführte vertiefte Behandlung auch auf die andern erreichbaren Benzolderivate auszudehnen. Die Diskussion der Lage der unbeobachtbaren Benzolfrequenzen stellen wir bis dahin zurück.

Über Bernstein

5. Mitteilung

Von

L. Schmid und W. Hosse

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Eingegangen am 9. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 2. 1939)

Anschließend an die mit der Zerlegung des Harzes begonnene Arbeit über Bernstein[1] wird im folgenden von den alkohollöslichen Bestandteilen des Succinits berichtet; diese sind möglicherweise noch Zwischenstufen zwischen rezentem und fossilem Harz. Während in [1] nur eine erste, rohe Aufteilung beschrieben ist, haben diese und folgende Arbeiten die Reindarstellung einzelner Fraktionen zum Ziele. Zur Untersuchung kamen die Fraktionen I und IX; Fraktion I ist der durch Petroläther extrahierbare Teil des alkohollöslichen Anteils des Bernsteins, und zwar ein durch Methanol aus Petrolätherlösung fällbares Produkt. IX entstammt gleichfalls dem in Alkohol löslichen Bernsteinanteil; IX ist zum Unterschied von I in Petroläther unlöslich und bleibt als indifferente Fraktion im Äther gelöst, nachdem die Säuren durch Ammoncarbonat und Soda abgetrennt wurden. Vgl. dazu Tab. in [1].

Fraktion I.

Zur Entfernung eventuell anhaftender Säuren wurde die Ätherlösung von I mit Na-Bicarbonat ausgeschüttelt. Die weitere Reinigung erfolgte chromatographisch; I ließ sich dabei trotz seines einheitlichen Aussehens in 2 Zonen, eine im Hg-Licht blau-, eine zweite grüngelb fluorescierende und in ein Filtrat aufteilen. Zur Untersuchung kamen nur die 2 Zonen; beide waren schwer, aber doch erschöpfend durch Äther-Methanolmischung zu eluieren. Neben der unterschiedlichen Fluorescenz zeigten beide Zonen auch verschiedenes optisches Drehungsvermögen; beide gaben gleiche Analysen; die Verbrennungswerte waren im Mittel 77·66% für Kohlenstoff und 9·97% für Wasserstoff, also wesentlich verschieden von denen, die in [1]) für die

[1] L. Schmid u. A. Erdös, Liebigs Ann. Chem. **503** (1933) 269.

Fraktion I angegeben sind und die an einem nicht chromatographisch gereinigten Produkt ausgeführt worden waren. Da die gelb fluorescierende Zone mengenmäßig bedeutend überwog, so wurde die weitere Untersuchung nur damit ausgeführt. Der schließlich erreichbare Schmp. liegt bei 135—140° und war auch nach einem wiederholten Chromatogramm nicht weiter zu steigern. Freie OH-Gruppen sind nach ZEREWITINOFF nicht nachzuweisen. Von der Aufstellung einer Summenformel muß abgesehen werden, da die Verbrennungswerte allein dafür nicht ausreichend sind und besonders deshalb, weil keine funktionellen Derivate dargestellt werden konnten.

Eine erste Veränderung am Molekül gelang durch Einwirkung von Alkali; es entstanden dabei eine Harzsäure und ein Harzalkohol. Säure und Harzalkohol wurden durch Sodabehandlung voneinander getrennt und chromatographiert; die schließlich noch über das Na-Salz gereinigte Säure schmilzt bei 136—139°. Ihre Summenformel ist sehr wahrscheinlich $C_{25}H_{40}O_4$; der mittels Diazomethans darstellbare Methylester gibt mit Dimethylsulfat kein höher methyliertes Produkt. Die Säure bildet ein basisches Kupfersalz. Sie ist eine Monocarbonsäure, die außer der COOH-Gruppe noch 2 Sauerstoffatome enthält; eines davon ist als OH vorhanden, da ZEREWITINOFF-Bestimmungen eindeutig 2 aktive Wasserstoffatome anzeigten, von denen eines der COOH-, das andere einer OH-Gruppe zukommen muß; das OH ist durch Acetylierung leicht nachzuweisen. Die Analysen des chromatographisch gereinigten Acetylderivates stützen die für die Säure vorgeschlagene Formel. Das 4. Sauerstoffatom ist gegen Carbonylreagentien indifferent.

Wenn wir für die Säure die Summenformel $C_{25}H_{40}O_4$ in Vorschlag bringen, so muß gleichzeitig die Einschränkung gemacht werden, daß diese an einer amorphen Verbindung abgeleitet wurde. Ferner ist keine Aussage darüber möglich, welche Veränderung die Säure während der Laugeneinwirkung erfahren hat; der Hinweis darauf scheint begründet aus dem Verhalten der Succinoabietinolsäure des Bernsteins gegenüber Alkali, worüber in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll. Sicher ist jedenfalls, daß die Säure nicht mehr in der ursprünglichen Form vorliegt, wie sie in I präformiert war, da I kein aktives H erkennen läßt, während die Säure außer dem COOH noch ein freies OH aufweist. Merkwürdig ist das Ausbeuteverhältnis von Säure zu Harzalkohol mit 1:4 — gleichgültig, ob mit 1-, 3- oder 10%iger Lauge gearbeitet wurde, — wobei die Molekelgewichte

beider annähernd gleich sind. Auf diese Tatsache sei besonders hingewiesen, ohne dafür zunächst eine Deutung geben zu können.

Das zweite Reaktionsprodukt nach der Laugeneinwirkung auf I war ein Harzalkohol; er erwies sich bei wiederholten Chromatogrammen einheitlich und zeigte im Hg-Licht gleichmäßig gelbe Fluorescenz. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen machen eine Summenformel von $C_{25}H_{36}O_2$ wahrscheinlich; sie unterscheidet sich von der Bruttoformel der Säure durch den Mindergehalt von $2\,H_2O$. Nach ZEREWITINOFF sind 2 OH vorhanden; Essigsäure-Anhydrid-Behandlung führte zu einem Diacetylderivat, dessen Analysen die Formel bestätigten. Auch das Acetylderivat wurde chromatographisch auf seine Einheitlichkeit geprüft. Der Schmp. ist 56°. Der Harzalkahol und sein Acetylderivat sind rechtsdrehend.

Eine Selendehydrierung des Harzalkohols bei 350° führte zu einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, von denen 1, 2, 5-Trimethyl-naphthalin und 1, 7-Dimethyl-phenanthren als solche und in Form ihrer Pikrate erkannt werden konnten.

Fraktion IX.

Sie bleibt nach Abtrennung der Säuren des Bernsteins in Äther gelöst zurück. Dieser Rückstand läßt sich aus Benzollösung an Al_2O_3 chromatographieren. Die Reinigung war sehr wirksam; ein Großteil ging beim Entwickeln des Chromatogramms in das Filtrat, während in der Hauptsache 2 im Hg-Licht verschieden fluorescierende Zonen haften blieben. Die obere, blau fluorescierende sei im folgenden „A", die untere gelb leuchtende sei „B" genannt. Eingehend untersucht wurden nur diese beiden Zonen, die mit einer Äther-Methanolmischung eluierbar sind.

Zone „A".

Der Nachweis von wirksamem Wasserstoff nach ZEREWITINOFF deutete zunächst auf eine OH-hältige Verbindung. Die Einwirkung von Alkali ermöglichte eine Aufspaltung zu einer Säure und einem Harzalkohol. Ähnlich wie bei Fraktion I beobachtete man hier wieder das gleiche Ausbeuteverhältnis von Säure zu Alkohol mit 1 : 4. Daran änderte auch eine wiederholte Laugenbehandlung nichts.

Die Reinigung der durch Na-bicarbonat vom Alkohol getrennten Säure erfolgte über das Na-salz, dann durch Chromatographieren und schließlich durch Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser.

Die Säure ist rechtsdrehend; ihr Schmelzintervall liegt zwischen 130 und 135°. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff ist gleich wie in jener Säure, die aus Fraktion I durch Laugeneinwirkung erhalten wurde. Die Mischprobe damit zeigt jedoch geringe Depression. Auch lassen Mol. Gew. Bestimmungen nach Rast auf größere Teilchen schließen; doch erscheint das vorliegende Versuchsmaterial zur Aufstellung einer Summenformel nicht ausreichend, besonders auch deshalb, weil alle Analysen an nicht kristallisiertem Material ausgeführt werden mußten. Die Säure ist eine Monocarbonsäure; Methylierung mit Diazomethan und Dimethylsulfat führt zum gleichen Methylester. Die Säure enthält außer dem Sauerstoff der Carboxylgruppe noch Sauerstoff, der teilweise acetylierbar ist; die Verbindung verhält sich gegen Carbonylreagentien indifferent.

Der von der Säure getrennte Alkohol wurde chromatographisch weiter gereinigt. Er ist ein zweiwertiger Alkohol von der Formel $C_{25}H_{36}O_2$; sein Schmp. ist gleich dem des aus Zone I erhaltenen Harzalkohols. Die Identität konnten wir durch Analyse, Schmp. und Mischprobe der Harzalkohole wie auch ihrer Acetylderivate erweisen.

Zone „B".

Die Beschreibung von Zone B der Fraktion IX läßt sich knapp dahin zusammenfassen, daß diese auf ganz gleiche Weise aufgearbeitet wurde und zu denselben Ergebnissen führte wie Zone A; sie selbst ist in ihren Eigenschaften wie auch in denen ihrer Spaltstücke (Säure, Alkohol und deren Derivate) jeweils immer gleich mit den korrespondierenden Produkten der Zone A, wie Analysen, Schmpe. und Mischproben erkennen ließen. Der alleinige nachweisbare Unterschied liegt in der verschiedenen Fluorescenz und einem unterschiedlichen optischen Drehungsvermögen von A und B.

Nach Abschluß der analytischen Untersuchung wurde „B" mit Selen dehydriert; unter den Reaktionsprodukten waren Agathalin, Pimanthren und Reten nachzuweisen. Bemerkenswert ist das Auftreten von Reten, das unter den Dehydrierungsprodukten anderer Bernsteinfraktionen bis jetzt noch nicht gefunden wurde.

Die Arbeiten über diese beiden Fraktionen wurden damit unterbrochen; es zeigte sich nämlich inzwischen bei der Untersuchung einer anderen Bernsteinfraktion, der Succinoabietinolsäure, daß

diese Verbindung sauerstoffempfindlich ist; im Verlauf der vorliegenden Arbeit waren zwar keine Anzeichen für eine Luftempfindlichkeit der hier beschriebenen Verbindungen gegeben, doch wäre bei der langdauernden vorhergegangenen Alkoholextraktion immerhin mit einer Veränderung zu rechnen, so daß die hier beschriebenen Stoffe I und IX vielleicht schon Denaturierungsprodukte sind. Es soll in einer späteren Mitteilung über Versuche an schonender, unter Luftausschluß aufgearbeitetem Bernstein berichtet werden.

Experimenteller Teil.

5 *kg* Bernstein (Succinit) Grus von Merck kamen zur Extraktion. Die Zerlegung in Fraktionen geschah nach [1].

Fraktion I.

20 *g* wurden in abs. Äther gelöst, filtriert und mit 2%iger Sodalösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit NaCl und Verdampfen des Äthers wurde in etwa 50 cm^3 Benzol aufgenommen und auf aktiviertes Al_2O_3 gegossen; Höhe der Säule 20, Breite 4·5 *cm*. Zur Entwicklung des Chromatogramms wurde mit Benzol so lange nachgewaschen, bis das abfließende Filtrat im Hg-Licht kaum mehr fluorescierte. Inzwischen hatten sich auf der Säule eine im Hg-Licht blau und eine zweite gelb fluorescierende Zone gebildet. Es wurde trocken gesaugt, die Säule zerschnitten und mit Benzol gewaschen. Eluiert wurde mit einer Mischung gleicher Teile Methanol-Äther, was tagelang dauerte. Die weitere Reinigung erfolgte durch Umfällen aus stark verdünnter Acetonlösung mit Wasser; dabei ist zu beachten, daß die Acetonlösung nur tropfenweise und unter Rühren in das Wasser eingetragen wird und nicht umgekehrt; vorteilhaft ist Kühlung durch Eis. Der Schmp. der blau fluorescierenden Substanz ist 134°.

Das Eluat aus der gelb fluorescierenden Zone schmilzt bei 140°, wiederholtes Chromatogramm ändert Schmp. und Drehung nicht mehr. Das Präparat ist mikrokristallin; 0·0200 *g* Sbst. in 2 cm^3 Benzol 10 *cm* Rohr; $\alpha_D^{17·5} = 0·58°$, $[\alpha]_D^{17·5} = +58°$.

3·635, 3·650, 3·143 *mg* Sbst.: CO_2 10·315, 10·420, 8·943, H_2O 3·310, 3·320, 2·737. Gef. C 77·39, 77·86, 77·60, H 10·19, 10·18, 9·74.

Spaltung mit KOH.

15 *g* der gelb fluorescierenden Substanz wurden mit 500 cm^3 10%iger Methanol-Kalilauge 24 Stunden am Wasserbad erhitzt,

hierauf der Methylalkohol unter allmählichem Wasserzusatz im Vakuum abgedampft, mit HCl angesäuert und ein gelartiger Niederschlag in Äther aufgenommen. Durch Ausschütteln der Ätherlösung mit Soda erhält man einen sauren und einen indifferenten Teil.

Harzsäure.

Die braun gefärbte Sodalösung gibt beim Ansäuern mit HCl eine weiße Fällung, die leicht in Äther geht. Nach Verdampfen des Äthers wird der harzige Rückstand in Aceton gelöst und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise in Wasser eingetragen, wobei sich die Säure in Flocken abscheidet. Ausbeute 3 *g*. Schmp. 136—139°. Die Sodaauschüttlung und Umfällung mit Wasser wurde noch zweimal wiederholt. Nun wurden 3 *g* Säure in 15 cm^3 Benzol gelöst, auf aktiviertes Al_2O_3 (Höhe 10 *cm*, Breite 2 *cm*) gegossen und durch Nachwaschen mit Benzol das Chromatogramm entwickelt, wobei die Säure als einheitliche gelb fluorescierende Zone haftet. Die Eluierung gelang mit Alkohol. Nach Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser ist der Schmp. 136—139°.

3·725, 2·148 *mg* Sbst.: CO_2 10·140, 5·873 *mg*, H_2O 3·231, 1·892 *mg*. — 0·0881 *g* Sbst.: CH_4 9·60 cm^3 (19°, 748 *mm*). — 0·1203, 0·1324 *g* Sbst. verbrauchen 3·240, 3·425 cm^3 *n*/10 NaOH. — 0·0230 *g* Sbst. in 2 cm^3 Benzol: 10 *cm* Rohr; $\alpha_D^{17°} = +0·336°$.

$C_{25}H_{40}O_4$. Ber. C 74·20, H 9·97, 2 OH, Äquiv.-Gew. 404·32, Mol.-Gew. 404·32.
Gef. C 74·24, 74·57, H 9·71, 9·86, OH 1·77, Äquiv.-Gew. 371·3, 386·6, Mol.-Gew. nach Rast 392·7, $[\alpha]_D^{17°} = +29°$.

Methylester der Säure.

0·2 *g* Säure, in 30 cm^3 abs. Äthers gelöst, blieben mit einer Diazomethanlösung 12 Stunden stehen; nach Verdampfen des Äthers, Aufnehmen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther liegt der Schmp. des Esters bei 125—127°.

0·16 *g* Säure wurden in 4 cm^3 Dimethylsulfat gelöst, mit der äquivalenten Menge 20%iger KOH allmählich versetzt und 1 Stunde am Wasserbad erhitzt. Der ausgefallene Ester wurde wieder in 4 cm^3 Dimethylsulfat gelöst und nachmethyliert. Das harzige Reaktionsprodukt geht leicht in Äther; der Ätherrückstand scheidet sich beim Eingießen der Acetonlösung in Wasser ab.

4·578, 5·803, 3·893 *mg* Sbst.: AgJ 2·610, 3·118. 2·195.
$C_{26}H_{42}O_4$. Ber. CH_3O 7·41.
Gef. „ 7·53, 7·10, 7·45.

Acetylierung der Säure.

0·218 *g* Säure wurden mit 4·5 *g* Essigsäure-Anhydrid, 1·3 *g* Pyridin und 0·3 *g* wasserfreiem Na-Acetat 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen und von braunen Flocken filtriert; nach Umfällen aus Aceton-Wasser ist der Schmp. 95—96°. Beim Chromatogramm aus Essigesterlösung an Al_2O_3 geht das Acetylprodukt ins Filtrat; nach wiederholtem Umfällen aus Aceton mit Wasser schmilzt es bei 96—98°.

3·214 *mg* Sbst.: CO_2 8·496, H_2O 2·734. — 8·734, 7·618 *mg* Sbst.: 2·42, 1·94 cm^3 *n*/10 NaOH.
$C_{27}H_{42}O_5$. Ber. C 72·59, H 9·49, $COCH_3$ 9·64.
Gef. „ 72·10, „ 9·52, „ 12·00, 11·03.

Harzalkohol.

Die Ätherlösung, aus der durch Sodaausschüttelung die Säure entfernt war, wurde zur Trockene gebracht, der braune harzige Rückstand in Aceton gelöst und durch Eintragen in Eiswasser ausgefällt. Nach dreimaligem Umfällen war der Schmp. 117°. Ausbeute 1·1 *g*.

2 *g* Alkohol wurden in 15 cm^3 Essigester gelöst und auf eine 15 *cm* hohe und 2 *cm* breite Säule aktivierten Aluminiumoxyds aufgegossen; der Alkohol blieb als eine im UV-Licht gelb fluorescierende Zone am Al_2O_3 haften. Nach Herauslösen mit heißem Alkohol, Ausfällen mit Wasser und Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser ist der Schmp. 111—116°.

3·080, 3·414 *mg* Sbst.: CO_2 9·130, 10·188 *mg*, H_2O 2·830, 3·164 *mg*.
$C_{25}H_{36}O_2$. Ber. C 81·46, H 9·85, Mol. Gew. 368·29.
Gef. „ 80·84, 81·39, H 10·28, 10·37.
Mol. Gew. nach Rast: 362·5, 369, 357.
0·0210 *g* Sbst. in 2 cm^3 Benzol: 10 *cm* Rohr; $\alpha_D^{18} = +0·48$, $[\alpha]_D^{18} = +45·7°$.

Mit Tetranitromethan tritt nach einige Minuten langem Stehen schwache Gelbfärbung auf.

Acetylierung des Alkohols.

0·1 *g* Alkohol wurde mit 2 *g* Essigsäure-Anhydrid, 6 *g* Pyridin und 0·2 *g* Na-Acetat 6 Stunden am Wasserbad erhitzt, dann

auf Eis gegossen, filtriert und aus Aceton-Wasser umgefällt. Beim Chromatographieren der Essigesterlösung auf Al_2O_3 blieb das Acetylprodukt nicht haften, sondern ging quantitativ ins Filtrat. Der Abdampfrückstand schmilzt nach Umfällen aus Aceton-Wasser bei 55—56°.

0·0230 *g* Sbst. in 2 *cm*³ Aceton: 10 *cm* Rohr; $\alpha = +0{\cdot}65°$, $[\alpha]_D^{17°} = +56°$. — 2·653 *mg* Sbst.: CO_2 7·464, H_2O 1·785. — 6·724, 5·874 *mg* Sbst.: 3·24, 2·86 *cm*³ *n*/10 KOH (Pregl).

$C_{29}H_{40}O_4$. Ber. C 76·94, H 8·91, $COCH_3$ 19·47.
Gef. „ 76·73, „ 7·53, „ 20·87, 21·09.

Dehydrierung des Harzalkohols.

15 *g* Harzalkohol und 23 *g* rotes Selen erhitzte man in einem Metallbad 4 Stunden auf 260—280° und 26 Stunden auf 350°. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst in Äther und dann in warmem Benzol aufgenommen. Die rotbraune Ätherlösung zeigte starke, grüne Fluorescenz. Die Lösungen wurden mit Soda ausgeschüttelt. Nach Verdampfen von Äther und Benzol destillieren bei 0·2 *mm* die Fraktionen a) 70—75°, b) 95—115°, c) 130—160° und d) 180—210°.

a) gibt mit warm gesättigter methylalkoholischer Pikrinsäure orangerote Kristalle, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol bei 138° schmelzen. Mischprobe mit 1, 2, 5-Trimethyl-Naphthalin-Pikrat 138°.

2·194 *mg* Sbst.: CO_2 4·588, H_2O 0·887.
$C_{19}H_{17}O_7N_3$. Ber. C 57·12, H 4·26.
Gef. „ 57·03, „ 4·52.

b) war durch mehrfaches Destillieren in zwei Teile zu zerlegen, von denen der Vorlauf zu a), der Nachlauf zu c) kam.

c) gab nach wiederholter Destillation und dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Kristalle vom Schmp. 86°; Mischschmp. mit Pimanthren 86°.

2·843 *mg* Sbst.: CO_2 9·707, H_2O 1·766.
$C_{16}H_{14}$. Ber. C 93·20, H 6·80.
Gef. „ 93·12, „ 6·95.

d) bestand aus nur 0·03 *g*; d gibt kein Pikrat; nach Umkristallisieren aus Alkohol in der Kapillare unter Druck liegt der unscharfe Schmp. bei 150°.

Fraktion IX.

Die Abtrennung der Fraktion IX aus dem Bernstein erfolgte wie in 1) beschrieben. Ausbeute 63 *g*; diese Menge wurde in 200 cm^3 Benzol gelöst, auf aktiv. Aluminiumoxyd aufgegossen und zur Entwicklung des Chromatogramms mit Benzol nachgewaschen. 33·8 *g* gingen ins Filtrat; in der Säule (Höhe 35 *cm*, Breite 8 *cm*) hatten sich ganz oben eine schmale, nicht weiter untersuchte und anschließend zwei breite Zonen ausgebildet; die obere, im folgenden A genannt, fluoresciert im Hg-Licht blau, die untere B gelb. Zur Untersuchung kamen nur A und B. Das Eluieren mit einer Methanol-Äthermischung 1:1 mußte tagelang fortgesetzt werden, da immer nur kleine Mengen in Lösung gingen. Rascher eluiert Aceton, dem etwas Methanol-Salzsäure zugesetzt ist. Ausbeute an A 6·5 *g*, an B 22·1 *g*. Durch Auflösen in Aceton und Eingießen in ein mit HCl schwach angesäuertes und eisgekühltes Wasser erhielt man eine weiße, gut filtrierbare Fällung. Von einem Schmp. kann man nicht reden, sondern nur von Schmelzintervallen, die sich auf 20° erstrecken; das reinste Präparat zeigt ein solches von 110—130°.

3·765, 3·300, 3·370 *mg* Sbst.: CO_2 10·460, 9·075, 9·307, H_2O 3·449, 2·970, 2·852. — 0·0785 *g* Sbst.: CH_4 3·84 cm^3 (19°, 752 *mm*).

Gef. C 75·77, 75·00, 75·32, H 10·25, 10·07, 9·47.

0·0213 *g* A in 2 cm^3 Benzol; 10 *cm* Rohr; $\alpha_D^{18} = 0·37°$, $[\alpha]_D^{18} = +34·7°$.

Dehydrierung.

10 *g* B wurden mit 15 *g* Selen unter den gleichen Bedingungen wie auf S. 297 beschrieben, dehydriert und aufgearbeitet. Es destillieren bei 0·2 *mm* die Fraktionen a) 90—115°, b) 130 bis 150°, ein zu Kristallen erstarrendes Öl, c) 160—190° zu Kristallen erstarrend, d) 190—210° und e) bis 260°.

a) gibt mit heiß gesättigter methylalkoholischer Pikrinsäure hellrote Kristalle, die nach 12maligem Umlösen aus Methanol konstant bei 138·5° schmelzen. Mischprobe mit Agathalinpikrat 138·5°.

b) wurde mit einer warm ges. Lösung von Pikrinsäure in Methanol versetzt; beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln ab, die nach 15maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 131° schmelzen und mit Pimanthrenpikrat keine Depression geben.

2·475 *mg* Sbst.: CO_2 5·479, H_2O 0·889.

$C_{22}H_{17}O_7N_3$. Ber. C 60·69, H 3·91.

Gef. „ 60·37, „ 4·02.

c) wurde wie a) und b) in ein Pikrat verwandelt; nach 8maligem Umlösen aus Methanol schmelzen die Kristalle bei 124—125°. Das Pikrat wird mit NaOH zersetzt, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Der Ätherrückstand gibt bei 0·25 *mm* und 160° Badtemperatur Kristalle vom Schmp. 98°. Nach Rückverwandlung in das Pikrat Schmp. 124°; Mischprobe mit Retenpikrat 124°.

3·948 *mg* Sbst.: CO_2 8·956, H_2O 1·574.
$C_{24}H_{21}O_7N_3$. Ber. C 62·18, H 4·57.
Gef. „ 61·87, „ 4·46.

Von einer Beschreibung der Destillate d) und e) wird abgesehen, da diese zu keinen definierbaren Produkten führten.

Spaltung von A mit KOH.

6·5 *g* wurden mit 500 cm^3 10%iger methylalkoholischer KOH 24 Stunden am Wasserbad erhitzt und dann das Methanol unter allmählichem Wasserzusatz im Vakuum abdestilliert. Beim Ansäuern mit HCl fiel ein hellgelber Niederschlag aus; dieser und seine Mutterlauge wurden zweimal mit Äther, dann die dunkelgelbe Ätherlösung mit gesättigter Na-bicarbonat- und Sodalösung erschöpfend ausgeschüttelt.

Untersuchung der Säure.

Die rotgefärbte Sodalösung wurde mit 2 *n* HCl angesäuert, der dabei auftretende Niederschlag in Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Äthers aus verdünnter Acetonlösung mit Wasser ausgefällt. Er schmilzt zwischen 125 und 135°. Die Säure wurde wieder in Äther gelöst, dem Äther durch 5%ige Soda entzogen und mit HCl abgeschieden; nach Ausfällen aus verd. Acetonlösung mit Wasser schmilzt sie zwischen 130 und 135°.

Beim Chromatogramm einer Lösung von 1 *g* Säure in 35 cm^3 Essigester auf 100 *g* aktivierten Aluminiumoxyds bildete sich eine im Hg-Licht einheitlich gelb fluorescierende Zone aus. Nach Eluieren mit Äthylalkohol fällte man aus Acetonlösung mit Wasser. Schmp. 130—135°. Die Mischprobe mit der aus Bernsteinfraktion I erhaltenen Säure gibt Depression.

0·0204 *g* in 2 *cm*³ Benzol: 1-*dm* Rohr; $\alpha_D^{19^0} = +0{\cdot}482^0$, $[\alpha]_D^{19^0} = 47{\cdot}2^0$.
2·912, 2·098 *mg* Sbst.: CO_2 7·969, 5·731, H_2O 2·446, 1·822. — 0·1273, 0·1561 *g* Säure verbrauchen 2·671, 3·224 *cm*³ *n*/10 NaOH.

Gef. C 74·63, 74·49, H 9·40, 9·72. Äquivalent-Gew. 477, 484.
Mol. Gew. nach Rast: 498, 504, 493, 487.

Methylester.

0·218 *g* Säure in 30 *cm*³ abs. Äthers gelöst, wurden mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt und 5 Stunden stehen gelassen; nach Abdestillieren des Äthers und Umfällen aus Benzollösung mit Petroläther ist der Schmp. 120°.

5·614, 6·143 *mg* Sbst.: AgJ 2·861, 3·083.

Gef. OCH_3 6·73, 6·63.

0·193 *g* Säure wurden in 5 *cm*³ Dimethylsulfat unter Erwärmen gelöst, allmählich mit der äquivalenten Menge 20%iger KOH versetzt und 1 Stunde am Wasserbad erhitzt; der ausgefallene Methylester wurde noch zweimal auf gleiche Art behandelt. Nach Ausschütteln mit Äther, Aufnehmen des Ätherrückstandes in Benzol und Ausfällen mit Petroläther liegt der Schmp. zwischen 118 und 121°.

4·975, 3·829 *mg* Sbst.: AgJ 2·369, 1·887.

Gef. OCH_3 6·29, 6·51.

Acetylierung.

0·22 *g* Säure, 4·5 *g* Essigsäure-Anhydrid, 13 *g* Pyridin, 3 *g* Na-Acetat wurden 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Nach Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser wurde aus Essigesterlösung auf Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei das Acetylprodukt an der Säule nicht festgehalten wurde. Nach Umlösen aus Aceton-Wasser liegt der Schmp. bei 98°.

0·0212 *g* in 2 *cm*³ Aceton: 1-*dm* Rohr; $\alpha_D^{18} = +0{\cdot}56^0$, $[\alpha]_D^{18} = +52{\cdot}8^0$.
3·143 *mg* Sbst.: CO_2 8·231, H_2O 2·716. — 5·708, 7·436 *mg* Sbst.: 2·17, 2·668 *cm*³ *n*/10 NaOH.

Gef. C 71·42, H 9·67. $COCH_3$ (nach Pregl) 16·40, 15·44.

Harzalkohol.

Nach Abtrennung der Säure wurde die schwachgelbe Ätherlösung mit NaCl getrocknet und der Ätherrückstand dreimal aus Aceton mit Wasser umgefällt. Schmelzintervall 107—115°. Um

eine vollständige Spaltung zu gewährleisten, wurde mit 10% iger Methanol-KOH bei 100° 20 Stunden im Druckrohr erhitzt; dadurch waren noch 2% eines sauren Bestandteils abzuspalten. Der Schmp. des Alkohols war jetzt 110—115°. Zur weiteren Reinigung wurde der Harzalkohol wie S. 296 beschrieben, chromatographiert und dann aus verd. Acetonlösung mit Wasser umgefällt. Schmp. 113—115°. Mischprobe mit dem Harzalkohol aus Bernsteinfraktion I gibt keine Depression.

0·0210 *g* in 2 *cm*³ Benzol: 1-*dm* Rohr; $\alpha_D^1 = +0{\cdot}48°$, $[\alpha]_D^{19} = +45{\cdot}7°$. — 3·367 *mg* Sbst.: CO_2 9·953, H_2O 3·110.

$C_{25}H_{36}O_2$. Ber. C 81·46, H 9·85.
Gef. „ 80·62, „ 10·34.

Mol. Gew. nach Rast: 367, 360, 363, 352.

Mit Tetranitromethan ist nach 2 Minuten langem Stehen deutliche Gelbfärbung zu beobachten.

Acetylierung des Alkohols.

0·1726 *g* wurden mit 3 *g* Essigsäure-Anhydrid, 7·5 *g* Pyridin und 0·2 *g* wasserfreiem Na-Acetat 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, filtriert und aus Acetonlösung durch Wasser ausgefällt. Schmp. 56—58°; Mischprobe mit dem acetylierten Harzalkohol aus der Bernsteinfraktion I 57—58°. Zur Analyse kam ein, wie auf S. 296 beschrieben, chromatographisch gereinigtes Produkt.

0·0198 *g* in 2 *cm*³ Aceton: 1-*dm* Rohr; $\alpha_D^{18} = +0{\cdot}62°$, $[\alpha]_D^{18} = +62{\cdot}6°$. — 2·478 *mg* Sbst.: CO_2 7·023, H_2O 2·022. — 4·385, 2·995 *mg* Sbst.: 2·19, 1·57 *cm*³ *n*/10 NaOH.

$C_{29}H_{40}O_4$. Ber. C 76·94, H 8·91, $COCH_3$ 19·47.
Gef. „ 77·29, „ 9·13, „ 21·49, 22·55.

Spaltung von B mit KOH.

Diese verlief unter ganz gleichen Bedingungen und Erscheinungen wie es für A beschrieben ist; da auch dieselben Spaltprodukte und deren Derivate faßbar waren wie bei A, so seien im folgenden nur die Analysen erwähnt. $[\alpha]_D$ in Benzol $= +26{\cdot}7$.

Harzsäure.

0·0233 *g* in 2 *cm*³ Aceton: 1-*dm* Rohr; $\alpha_D^{18} = +0{\cdot}52$, $[\alpha]_D^{18} + 44{\cdot}6°$. — 4·378 *mg* Sbst.: CO_2 11·932, H_2O 3·670. — 0·1364, 0·1514 *g* Sbst.: 2·787, 3·046 *cm*³ *n*/10 NaOH.

Gef. C 74·35, H 9·38.

Äquival. Gew. 489, 497. — Mol. Gew. nach Rast: 499, 487, 494.

Harzsäuremethylester.

5·718, 3·876, 6·418, 4·982 *mg* Sbst.: AgJ 2·692, 1·889, 3·235, 2·353.
Gef. OCH_3 6·22, 6·44, 6·67, 6·24.

Acetylderivat der Säure.

8·214 *mg* Sbst.: 2·85 *cm*³ *n*/10 NaOH (Pregl).
Gef. $COCH_3$ 14·97.

Harzalkohol.

0·0213 *g* in 2 *cm*³ Benzol: 1-*dm* Rohr; $\alpha_D^{18} = +0{\cdot}51°$, $[\alpha]_D^{18} = +48°$. — 2·908 *mg* Sbst.: CO_2 8·580, H_2O 2·750.
Gef. C 80·47, H 10·58.
Mol. Gew. nach Rast: 362, 350, 354.

Acetyl-Alkohol.

7·243 *mg* Sbst.: 3·47 *cm*³ *n*/10 NaOH (Pregl).
Gef. $COCH_3$ 20·61.

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 99: Ester ein- und mehrbasischer Carbonsäuren

Von

K. W. F. Kohlrausch und R. Sabathy

korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 2. 1939)

Im Anhang dieser Mitteilung sind die Ramanspektren folgender Carbonsäureester zahlenmäßig angegeben: i-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl-, Trichlormethyl-Ester der Chlorkohlensäure; Di-n-Propyl-, Di-i-Propyl-, Di-n-Butyl-, Di-n-Amyl-Ester der meta-Kohlensäure; Diaethyl-Ester der tertiär-Butyl-Malonsäure; Tetra-Aethyl-Ester der 1,1—2,2-Aethan-, der 1,1—3,3-Propan-, der 1,1—4,4-Butan-, der 1,1—5,5-Pentan-, der 1,1—2,2-Cyclobutan-tetracarbonsäure; Isopropyl-Ester der n-Buttersäure. Mit einer Ausnahme (Chlorkohlensaures Trichlormethyl) sind die Ramanspektren dieser 15 Ester unseres Wissens noch nie bearbeitet worden. Die Messungen wurden durchgeführt um gewisse Lücken in dem im hiesigen Institut systematisch gesammelten Beobachtungsmaterial über Carbonsäureester auszufüllen.

Da dieses Beobachtungsmaterial einer zusammenfassenden Bearbeitung unterzogen werden soll, sei hier nur kurz auf Folgendes verwiesen:

1. In allen vergleichbaren Fällen liegt die CO-Frequenz in den Chlorameisensäure-Estern Cl·CO·OR etwas tiefer als in den Säurechloriden Cl·CO·CH_2·R, während sie in den Essigsäure- oder meta-Kohlensäure-Estern, H_3C·CO·OR und $CO(OR)_2$, höher liegt als in den analogen Ketonen H_3C·CO·CH_2·R oder $CO(CH_2R)_2$. Der Unterschied verschwindet beim Vergleich von Ameisensäure-Ester und Aldehyden. Dies zeigt Tabelle 1, deren unterste Zeile die mittlere Differenz $\bar{\Delta}$ = CO (Carboxalkyl) — CO (Carbonyl) angibt. Bezüglich der Zahlenwerte, die durchwegs im hiesigen Institut gewonnen wurden, vergleiche man Kohlrausch-Köppl[1] (Ketone, Aldehyde), Kohlrausch-Pongratz[2] (Säurechloride, Ester der Ameisen- und Chlorameisensäure), Cheng[3] (Ester der Essigsäure).

[1] K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 370.

[2] K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 373.

[3] H. C. Cheng, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 293.

2. Die hier durchgeführten Messungen ermöglichen den Vergleich des spektralen Typus von $Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ (Säurechloride, oberes Feld der Figur 1) und von $Cl \cdot CO \cdot O \cdot R$ (Chlorameisen-

Tabelle 1. Vergleich der CO-Frequenzen

R	$CO(CH_2 \cdot R)_2$	$CO(O \cdot R)_2$	$H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$	$H_3C \cdot CO \cdot O \cdot R$
CH_3	1710 (4b)	1750 ($^1/_2$)	1711 (3b)	1738 (2b)
C_2H_5	1707 (4b)	1743 ($^1/_2$)	1710 (3)	1736 (2b)
C_3H_7 n	n. b.	1741 (1b)	1709 (3b)	1739 (2b)
C_3H_7 i	1706 (2b)	n. b.	1709 (4b)	1734 (1b)
C_4H_9 n	n. b.	1743 (1b)	1709 (3b)	1737 (2b)
C_4H_9 i	n. b.	n. b.	1714 (3b)	1739 (2b)
C_5H_{11} n	n. b.	1742 (1b)	1710 (4b)	1738 (1b)
$\bar{\Delta}$ =	+ 38		+ 27	

n. b. ~ nicht

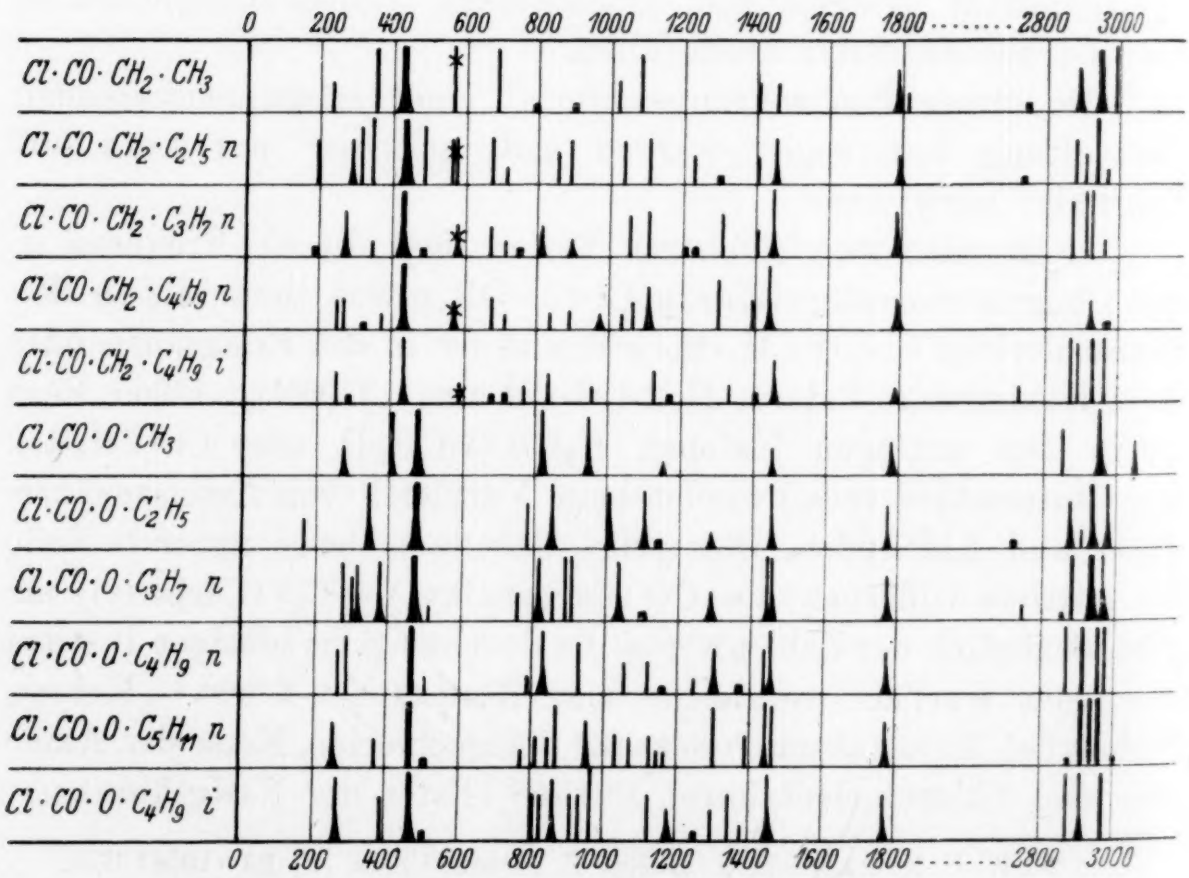


Fig. 1. Vergleich der Spektren von Säurechloriden (oberes Feld) und Chlorameisensäure-Estern (unteres Feld).

säure-Ester, unteres Feld der Figur 1). Es ergibt sich, wie ein Blick auf die Figur 1 lehrt, ein systematischer Unterschied zunächst in *der* Hinsicht, daß im Frequenzintervall unter 1000 cm^{-1}

in $X \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ und $X \cdot CO \cdot O \cdot R$

$H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$	$H \cdot CO \cdot O \cdot R$	$Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$	$Cl \cdot CO \cdot O \cdot R$
1722 (3b)	1717 (6b)	1786 (3b)	1780 (2b)
1718 (5b)	1715 (4)	1791 (2b)	1772 (3b)
1717 (3b)	1719 (3b)	1792 (3b)	1775 (3b)
1717 (6b)	1718 (4b)	1799 ($^1/_2$)	1772 (3b)
1720 (1b)	1715 (3b)	1794 (2b)	1776 (3b)
1720 (3b)	1717 (3b)	1792 (1b)	1773 (3b)
1721 (3b)	1718 (3b)	n. b.	1774 (3b)
— 2		— 18	

bearbeitet

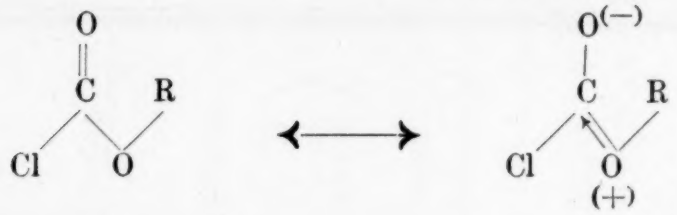
das Ester-Kettenspektrum nach rechts zu höheren Frequenzen verschoben erscheint; die Verschiebung beträgt 40 bis 100 cm^{-1}. Ein qualitativ ganz ähnliches Ergebnis erhält man, wenn man Aldehyde mit Ameisensäure-Estern oder Methylketone mit Essigsäure-Estern vergleicht.

Über diesen anscheinend allgemein auftretenden spektralen Unterschied zwischen $X\text{-}CO \cdot CH_2 \cdot R$ und $X \cdot CO \cdot O \cdot R$ hinaus sind speziell die Säurechloride noch dadurch ausgezeichnet, daß sie im Frequenzgebiet zwischen 500 und 600 cm^{-1} überschüssige (in Fig. 1 mit * gekennzeichnete) Linien aufweisen. Da diese überzähligen Linien sowohl im Säurechlorid als im Säurebromid erst beim Übergang von den Acetyl- zu den Propionyl-Verbindungen ($X \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow X \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$) auftreten, wurde schon an anderer Stelle[4] die Vermutung ausgesprochen, es handle sich um die Wirkung der Drehbarkeit um die am Carbonyl sitzende CH_2-Gruppe, die zu verschiedenen Molekülformen führen kann. Diese Linien fehlen in den Spektren der Chlorameisensäure-Ester; dies würde, wenn obige Erklärung richtig ist, bedeuten, daß die

[4] K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176

CO-Bindung, die die Carbonyl- mit der Alkoxy-Gruppe verkettet, *keine* Drehachse ist.

Führt man die Ursache hiefür darauf zurück, daß infolge von Mesomerie innerhalb der Carboxalkylgruppe



die C-O-Bindung einen gewissen Prozentsatz vom Charakter einer Doppelbindung erhält, dann ließe sich dies in Einklang mit dem oben erwähnten Befund bringen, daß die Frequenzen des gesättigten Kettenteiles in X·C·O·R im allgemeinen nach höheren Werten rücken gegenüber denen der Kette X·C·C·R. Von der CO-Frequenz würde man dann allerdings erwarten, daß sie in der Gruppe $X \cdot CO \cdot CH_2-$ stets höher sein sollte, als in $X \cdot CO \cdot O-$; dies trifft aber, vergl. Tabelle 1, nur bedingt zu.

Doch sollen diese Fragen im größeren Rahmen einer eingehenderen Diskussion unterzogen werden.

3. Endlich seien noch in Fig. 2 die eigenartigen Verhältnisse

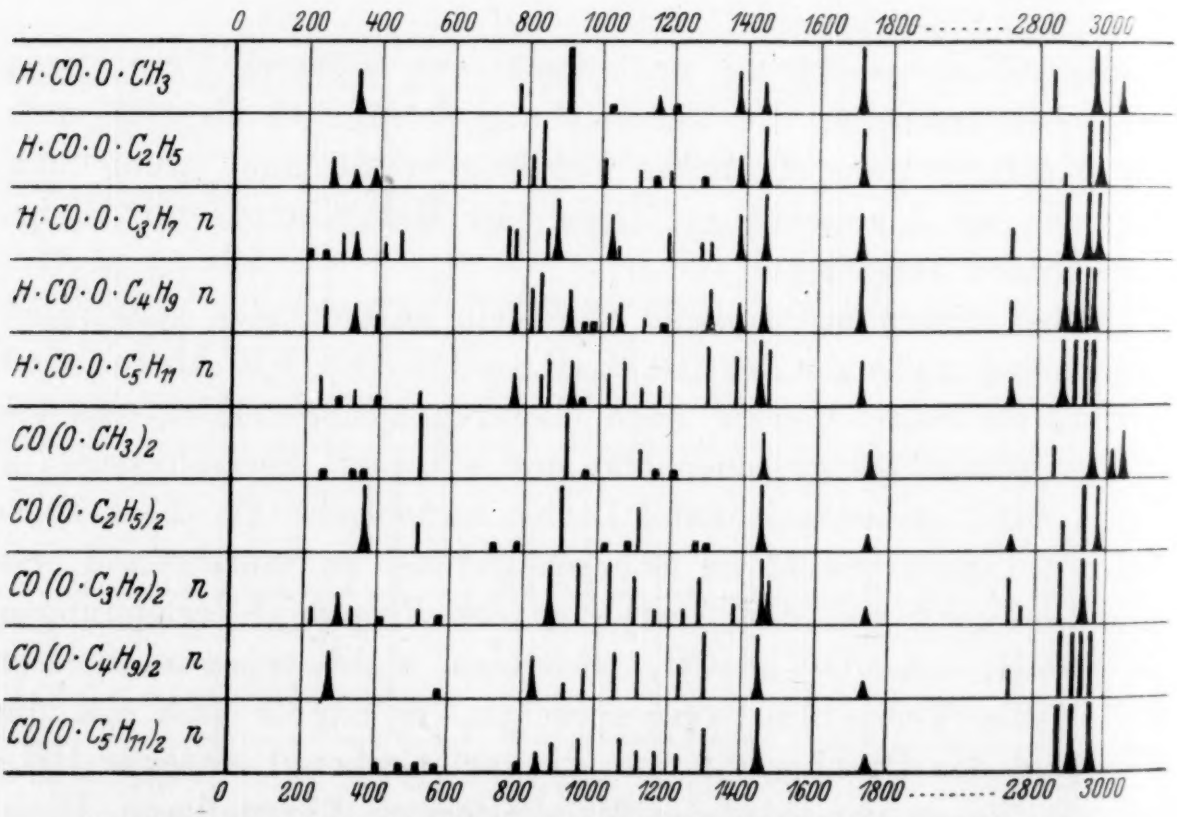


Fig. 2. Vergleich der Spektren von Ameisensäure-Estern (oberes Feld) und Metakohlensäure-Estern (unteres Feld) mit gleicher Länge der Esterketten.

dargetan, die sich beim Vergleich der Spektren von Ameisensäure- und Metakohlensäure-Estern ergeben. Obwohl in den

letzteren die Zahl der schwingenden Kettenatome fast doppelt so groß ist [nämlich 2(N—1), wenn sie im Ameisen-Ester N beträgt], ist das Kettenspektrum im Frequenzgebiet O bis etwa 1000 eher linienärmer; insbesondere im Frequenzgebiet der Valenzschwingungen 700 ~ 1000) ist dieser Unterschied auffallend. Ob dies mit dem Umstand zusammenhängt, daß die Moleküle R·O·CO·O·R die Kettensymmetrie C_{2v} annehmen und daher mehr depolarisierte, wenig intensive Linien aufweisen können, sei dahingestellt.

Der eine von uns (R. S.) hat der deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium zu danken.

Anhang.

1. *Chlorameisensaures i-Propyl.* $Cl \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. $Sdp._{760}$ 100° (Lit. $Sdp._{721}$ 103°). Pl.-Nr. 2805, m. F., t=14; Pl. 2806, o. F., t=9; Ugd. s., Sp. st.; n=61.

$\Delta\nu$=182 (3b) ($\pm e$, *c*); 293 (8) (*f*, $\pm e$, $+a$); 335 ($^1/_2$) (*e*); 401 (2) (*k*, $\pm e$); 419 (2) (*e*, *c*); 478 (10) (*k*, *i*, $\pm e$, *c*); 616 (1) (*k*, *e*, *c*); 734 (00) (*k*, *e*); 800 (4) (*k*, *e*, *c*); 841 (7) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 882 ($^1/_2$) (*e*?); 908 (4) (*k*, *e*); 943 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1095 (3b) (*k*, *e*); 1151 (2) (*k*, *e*); 1182 (1) (*k*, *e*); 1343 (4b) (*k*, *e*); 1394 (1b) (*k*, *e*); 1454 (6) (*k*, *e*); 1772 ± 10 (3b) (*e*); 2739 (2) (*k*); 2920 (2) (*q*, *k*); 2944 (7b) (*q*, *k*, *e*); 2991 (8b (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*).

2. *Clorameisensaures n-Butyl.* $Cl \cdot CO \cdot OC_4H_9$. Darstellung aus Kohlensäure-di-n-butylester und PCl_5. Einmalige Destillation bei herrschendem, dreimal bei vermindertem Druck; $Sdp._{13}$ 37—38°, $Sdp._{730}$ 137·6° (Lit. $Sdp._{734}$ 137·8°) $n_{D,\,18}$ = 1·4132. Pl.-Nr. 2447, m. F., t=16; Pl. 2498, o. F., t=10·5; Ugd. m., Sp. st.; n=48.

$\Delta\nu$=271 (3) ($\pm e$); 295 (4) ($\pm e$); 470 (10) (*k*, *i*, *g*, *f*, $\pm e$, *c*); 505 (1) (*e*); 792 (1) (*k*, *e*); 832 (4b) (*k*, *i*, *e*, *c*); 927 (3) (*k*, *e*); 1056 (2) (*k*, *c*); 1118 (2) (*k*, *e*); 1166 (0) (*k*); 1246 (1) (*k*, *e*); 1302 (3b) (*k*, *e*); 1372 (0) (*e*); 1438 (3) (*k*, *e*); 1453 (5b) (*k*, *e*); 1776 ± $5^1/_2$ (3) (*e*); 2873 (9) (*k*, *i*, *e*); 2914 (10b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2937 (9) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2967 (8) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

3. *Chlorameisensaures n-Amyl.* $Cl \cdot CO \cdot OC_5H_{11}$. (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation im Vakuum. $Sdp._{11}$ 53·4—54·5° (Lit. Sdp.?). $n_{D,\,18}$ = 1·4181. Pl. 2486, m. F., t=16; Pl. 2487, o. F., t=$10^1/_2$; Ugd. m., Sp. st.; n=57.

$\Delta\nu$=257 (3b) (*e*); 375 (2) (*e*, *c*); 472 (10) (*k*, *i*, *f*, $\pm e$, *c*); 506 (0) (*e*?); 769 (1) (*e*, *c*); 812 (2) (*k*, *e*); 846 (2) (*k*, *e*); 866 (4) (*k*, *e*); 953 (3b) (*k*, *e*); 1032 (0) (*k*, *e*); 1069 (2) (*k*, *e*); 1122 (2) (*k*, *e*); 1143 (1) (*k*); 1161 (1) (*k*); 1225 (00) (*e*?); 1302 (4) (*k*, *e*); 1384 (2) (*k*, *e*); 1447 (5b) (*k*, *e*); 1465 (4) (*k*, *e*); 1774 ± $5^1/_2$ (3b) (*e*); 2875 (10) (*k*, *i*, *e*); 2911 (12) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2937 (10) (*q*, *k*, *e*); 2964 (10) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 3002 (0) (*q*, *p*, *o*, *k*).

4. *Chlorameisensaures Trichlor-Methyl.* $Cl \cdot CO \cdot OCCl_3$ (unrein). (Fraenkel-Landau). Das käufliche Präparat wurde zweimal bei herrschendem Druck destilliert. Es zeigte *nicht* den richtigen Siedepunkt: $Sdp._{740}$ 110—112° (Lit. $Sdp._{750}$ 127°). Bei der Destillation trat Zersetzung ein. Nach dem Ramanspektrum, das CH-Frequenzen aufweist, beurteilt, dürfte ein Teil der Substanz nicht vollständig

chloriert sein. Pl. 2789, m. F., t=10; Pl. 2790, m. F. C., t=7; Ugd. m. bis st. Sp. st.; n=47.

$\Delta\nu$=140 (1) ($\pm e$?); 174 (2b) ($\pm e$)*; 233 (5b) (e, c)*; 347 (8b) (k, i, f, $\pm e$, c)*; 396 (5) (k, $\pm e$, c)*; 482 (4b) (k, e)*; 497 (6b) (k, i, f, $\pm e$, c)*; 585 (2) (k, e, c); 671, (2) (k, e); 731 (4b) (k, e)*; 788 (3b) (k, e)*; 911 (6b) (k, i, e)*; 975 ($^1/_2$) (k, e); 1035 (0) (e); 1228 (0) (k, e); 1314 (1) (k, e); 1452 ($^1/_2$) (k?); 1789$\pm$15 (2b) (e)*; 2990 (3) (k); 3025 (3) (k, i).

Die mit * bezeichneten Frequenzen wurden auch von JOGLEKAR[5], der anscheinend ein besseres Präparat zur Verfügung hatte, für den Perchlorameisensäure-methylester angegeben.

5. *Metakohlensaures Di-n-Propyl.* $OC(OC_3H_7)_2$. Darstellung aus Propyljodid mit überschüssigem Ag_2CO_3 durch Erwärmen im Ölbad auf 80—100°; im Vakuum abdestilliert, fraktioniert, dreimal vakuumdestilliert. Sdp.$_{11}$ 59—59·5°; Sdp.$_{760}$ 167·8° (Lit. 168·2). $n_{D,\,17}$=1·4013 (Lit. $n_{D,\,22}$=1·3980). Pl.-Nr. 2484, m. F., t=16; Pl. 2485, o. F., t=10·5; im letzteren Falle Ugd. s. st.; n=40.

$\Delta\nu$=225 (1) (e); 298 (2b) (e); 337 (1) (e); 412 (0) (e, c); 518 (1) (e, c); 571 (0) (e); 877 (4b) (k, e); 948 (4) (k, i, e); 1037 (4) (k, e); 1104 (3) (k, e); 1163 (1) (e); 1242 (1) (k, e); 1284 (3) (k, e); 1380 (1) (e); 1456 (6b) (k, e); 1476 (3b) (k, e); 1741$\pm$5$^1/_2$ (1b) (e); 2729 (3) (q); 2766 (1) (q); 2876 (4) (p, k, e); 2935 (15b) (q, k, i, e); 2971 (8) (q, p, k, i, e).

6. *Metakohlensaures Di-iso-Propyl.* $OC[OCH(CH_3)_2]_2$. Darstellung: Isopropyljodid wurde unter Rückflußkühlung mit Silbercarbonat 6 Stunden gekocht und im Vakuum destilliert. Die tief siedenden Nebenprodukte (Isopropyl-alkohol und -äther) sind leicht abdestillierbar. Dreimalige Destillation. Sdp.$_{12}$ 42·5—43°; Sdp.$_{760}$ 146·1—146·7° (Lit. 147·2°). $n_{D,\,20\cdot6}$=1·3906 (Lit. $n_{D,\,15}$=1·3969!). Pl.-Nr. 2447, m. F., t=17; Pl. 2448, o. F., t=11; Ugd. st., Sp. st.; n=50.

$\Delta\nu$=278 (6) ($\pm e$); 352 ($^1/_2$) (e); 451 (4) (k, f, e, c, $\pm a$); 525 (2) (k, c, c); 605 (0) (e?); 705 (0) (c); 794 ($^1/_2$) (e); 865 (6) (k, i, e); 915 (4) (k, e); 940 (1) (k, e); 1120 (1) (k, e); 1148 (3) (k, e); 1179 (1) (k, e); 1334 (3) (k, e); 1450 (6b) (k, f, e); 1642 (0) (e?); 1732 ($^1/_2$) (e); 2877 (6) (k, e); 2920 (10) (q, k, i); 2942 (9b) (q, k, e) 2985 (10) (q, p, o, k, e).

7. *Metakohlensaures Di-n-Butyl.* $OC[OC_4H_9]_2$. Darstellung: Äquivalente Mengen von Chlorkohlensäure-äthylester und Na-Butylalkohol wurden in überschüssigem Butylalkohol 40 Stunden unter Rückfluß auf 60—70° erwärmt; mit Wasser und etwas Bicarbonat gewaschen, getrocknet; nach Abdestillieren der Nebenprodukte dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.$_{16}$ 96—97°; Sdp.$_{760}$ 206° (Lit. Sdp.$_{740}$ 207°). $n_{D,\,20}$=1·4106 (Lit. ?). Pl. 2482, m. F., t=18; Pl. 2483, o. F., t=11$^1/_2$; Ugd. m., Sp. st.; n=39.

$\Delta\nu$=270 (3b) ($\pm e$); 570 (0) (e); 833 (3b) (k, e, c); 919 (1) (k, e); 968 (2) (k, i, e); 1056 (3) (k, e); 1118 (3) (k, e); 1233 (2) (k, e); 1300 (4) (k, e); 1448 (7b) (k, f, e); 1743$\pm$4 (1b) (e); 2734 (2) (k); 2874 (12) (k, i, e); 2908 (15) (q, k, e); 2933 (10) (q, k, i, e); 2966 (10) (q, p, o, k, i, e).

8. *Metakohlensaures Di-n-Amyl.* $OC(OCH_5H_{11})_2$. Darstellung: Amyljodid wurde mit Silbercarbonat 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt; zweimalige Fraktionierung bei vermindertem Druck. Sdp.$_{23}$ 116—118° (Lit. ?). Pl. 2456, m. F., t=22; Pl. 2458, o. F., t=15; Ugd. m. bis s. st., Sp. st.; n=34.

---

[5] M. S. JOGLEKAR, Philos. Mag. **24** (1937) 405.

$\Delta\nu$ = 406 (1/2) (*e*); 471 (0) (*e*); 511 (0) (*e*); 565 (0) (*e*); 797 (1/2) (*e*); 844 (1b) (*k*, *e*); 885 (2) (*k*, *e*); 960 (2) (*k*, *e*); 1069 (2) (*k*, *e*); 1120 (1) (*k*, *e*); 1169 (1) (*k*?); 1225 (1) (*e*); 1304 (3) (*k*, *e*); 1450 (8b) (*k*, *f*, *e*); 1742 (1b) (*e*); 2873 (10b) (*k*, *i*, *e*); 2908 (15b) (*q*, *p*, *k*, *e*); 2965 (12b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

9. *Tertiär Butyl-Malonsaures Diäthyl.* $(H_3C)_3C \cdot HC \cdot [CO \cdot OC_2H_5]_2$. Herstellung aus tertiärem Butylbromid und Natrium-malonsäure-diäthylester. Dreimalige Destillation im Vakuum. Sdp.$_9$ 87—88°, Pl. 2303, m. F., t = 18, 2304, o. F., t = 12; Ugd. m. bis st.; n = 45.

$\Delta\nu$ = 161 (1) (*c*); 338 (2) (*e*); 376 (2) (*e*); 430 (0) (*e*); 572 (2) (*f*, *e*); 675 (3) (*k*, *e*); 788 (2) (*k*, *e*); 845 (3) (*k*, *e*); 862 (3) (*k*, *e*); 934 (3) (*k*, *e*); 960 (2) (*k*, *e*); 1033 (3) (*k*, *i*, *e*); 1108 (3b) (*k*, *e*); 1157 (0) (*k*, *e*); 1275 (1) (*k*, *e*); 1298 (1) (*k*, *e*); 1407 (1/2) (*e*?); 1452 (5) (*k*, *e*); 1743 ± 6 1/2 (6b) (*e*); 2874 (2) (*k*, *e*); 2938 (12) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 2985 (12b) (*p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

10. *Äthan-1, 1—2, 2-tetracarbonsaures Äthyl.* $(H_5C_2 \cdot O \cdot OC)_2HC \cdot CH(CO \cdot OC_2H_5)_2$. (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation im Hochvakuum (0·01 *mm*, 140—150°). Schmp. 73—74° (Lit. 76°). Aufnahme in der Festkörper-Apparatur F_1 (Aufstrahlungsmethode, Hge-Erregung). t = 64. Sehr schwaches Spektrum, Ergebnis wenig befriedigend.

$\Delta\nu$ = 783 (00), 863 (2), 909 (0), 954 (1), 1004 (1), 1110 (1), 1295 (00), 1375 (00), 1394 (00), 1467 (1), 1739 (1), 2837 (00), 2946 (00).

11. *Propan-1, 1—3, 3-tetracarbonsaures Äthyl.* $(H_5C_2O \cdot OC)_2HC \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot OC_2H_5)_2$. (Fraenkel-Landau). Viermalige Destillation. Sdp.$_{15}$ 196—200° (Lit. Sdp.$_{15}$ 196—200°). Pl. 2738, 2739, 2741, 2742, alle m. F., variierte Spaltbreite, t = 8 bis 16; Pl. 2744, m. F. C., t = 5; Ugd. m. bis st., Sp. m.; n = 25.

$\Delta\nu$ = 234 (00) (*k*, *e*); 348 (00) (*k*, *e*); 490 (00) (*e*); 596 (00) (*e*); 856 (4b) (*k*, *f*, *e*); 914 (1) (*k*, *e*); 1019 (2) (*k*, *e*); 1107 (2b) (*k*, *e*); 1203 (0) (*e*); 1450 (4b) (*k*, *f*, *e*); 1748 (3b) (*e*); 2936 (4b) (*k*, *e*); 2981 (4b) (*k*, *e*).

12. *n-Butan-1, 1—4, 4-tetracarbonsaures Äthyl.* $(H_5C_2O \cdot OC)_2HC \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot OC_2H_5)_2$. Darstellung aus Äthylenchlorid durch Malonester-Synthese. Sdp.$_{0·15}$ 159—160° (Lit. Sdp.$_{50}$ 240—245°). $n_{D,\,21}$ = 1·4411. Wegen Fluorescenz keine Aufnahme o. F., Pl. 2538, m. F., t = 24; Ugd. m., Sp. m.; n = 22.

$\Delta\nu$ = 351 (0) (*e*); 461 (00) (*e*); 596 (1/2) (± *e*, *c*); 718 (0) (*e*); 858 (4) (*f*, *e*, *c*); 945 (0) (*e*); 1020 (3b) (*e*); 1102 (3b) (*e*); 1167 (1/2) (*e*); 1269 (1) (*e*); 1289 (1) (*e*); 1339 (0) (*e*); 1449 (6b) (*f*, *e*); 1741 ± 7 1/2 (3b) (*e*); 2936 (4) (*e*); 2978 (3) (*e*).

13. *n-Pentan-1, 1—5, 5-tetracarbonsaures Äthyl.* $(H_5C_2O \cdot OC)_2HC(CH_2)_3CH(CO \cdot OC_2H_5)_2$. Herstellung aus Trimethylenbromid durch Malonester-Synthese. Sdp.$_{0·1}$ 181—183° (Lit. Sdp.$_{30}$ 230—235°). $n_{D,\,21}$ = 1·4399. Wegen Fluorescenz keine Aufnahme o. F., Pl. 2621, m. F., t = 24, Ugd. m., Sp. m.; n = 24.

$\Delta\nu$ = 234 (00) (*e*); 348 (1/2) (*e*); 577 (1/2 b) (*e*); 708 (0) (*e*); 858 (5) (*f*, *e*); 930 (00) (*e*); 1023 (3) (*e*); 1102 (4) (*e*); 1301 (2) (*e*); 1448 (8) (*f*, *e*); 1750 ± 8 (4*b*) (*e*); 2934 (5) (*e*).

14. *Cyclobutan-1, 1—2, 2-tetracarbonsaures Äthyl* $\begin{array}{l}\square\!\!\square - (CO \cdot OC_2H_5)_2 \\ \quad\quad\quad - (CO \cdot OC_2H_5)_2\end{array}$.

Der Ester von Nr. 12 wurde in absol. Äther gelöst, mit Na-Alkolat in die Di-Na-Verbindung übergeführt und der Ringschluß durch Brom unter starker Kühlung bewirkt; hierauf Waschen, Trocknen, mehrfaches Destillieren. Sdp.$_{0·2}$

156·5—157°. $n_{D,22^0}$ = 1·4480. Pl. 2552 und 2553, beide m. F., t = 20 und 24; Ugd. st., Sp. m. bis st.; n = 23. Die Substanz verfärbt sich nach gelb.

Δν = 294 (½) (*e*); 342 (1) (*e*); 368 (1) (*e*); 465 (½) (*e*); 491 (1) (*e*); 763 (1) (*e*); 858 (4b) (*f*, *e*); 914 (½) (*e*); 950 (1) (*e*); 1024 (3b) (*e*); 1107 (3) (*e*); 1163 (1) (*e*); 1274 (2) (*e*?); 1306 (1) (*e*); 1390 (1) (*e*); 1450 (4b) (*e*); 1591 (1) (*e*?); 1729 ± 6½ (3b) (*e*); 1750 ± 9½ (3b) (*e*); 2936 (5) (*e*); 2982 (5) (*e*).

Das Auftreten zweier verschiedener CO-Frequenzen, von denen in Analogie mit den Erfahrungen[6] an den Cyclobutan-1, 2-Dicarbonsäure-Estern nur die tiefere zum Ester der Säure mit cyclischer gespannter Kette gehören dürfte, spricht dafür, daß obige Substanz nicht homogen und der Ringschluß nur teilweise gelungen ist.

15. *n-Buttersaures Isopropyl.* $H_7C_3 \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Darstellung aus Buttersäure und Isopropylalkohol durch Einleiten von HCl. Dreimalige Destillation. $Sdp._{760}$ 129·5—131·1° (Lit. 128°). Pl.-Nr. 2360 und 2368, m. F., t = 18, Pl. 2369 o. F., t = 12; Ugd. m., Sp. st.; n = 52.

Δν = 290 (3b) (± *e*); 437 (2) (*e*, *c*); 494 (½) (*k*, *e*, *c*); 596 (1) (*k*, *e*); 624 (½) (*k*, *e*); 700 (½) (*e*); 822 (4) (*k*, *e*); 867 (3) (*k*, *e*); 897 (4) (*k*, *e*); 940 (0) (*k*, *e*); 966 (1) (*k*, *e*); 1040 (3) (*k*, *e*); 1108 (3) (*k*, *e*); 1146 (1) (*k*, *e*); 1183 (½) (*k*, *e*); 1340 (1) (*k*, *e*); 1424 (½) (*e*); 1453 (6b) (*k*, *e*); 1725 ± 8 (3b) (*e*); 2732 (2) (*k*); 2877 (7) (*k*, *i*, *e*); 2919 (10) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2940 (5) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2981 (10b) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

[6] K. W. F. Kohlrausch, R. Sabathy, Proc. Indian Acad. Sci., Raman-Festband, **1938**, 436.

Im Bernstein vorkommende Säuren

(6. Mitteilung über Bernstein)

Von

LEOPOLD SCHMID

Aus dem 2. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Eingegangen am 16. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 2. 1939)

In Fortsetzung der ersten Versuche, den Bernstein in möglichst reine, einheitliche Bestandteile zu zerlegen, ist im folgenden von den frei im Harzgemenge vorkommenden Säuren die Rede. Diese Fraktion gehört den alkohollöslichen Bestandteilen an und wurde gerade deshalb zur Untersuchung gewählt, weil diese Stoffe möglicherweise noch Zwischenprodukte zwischen rezentem und fossilem Harz sind.

Die erste rohe Abtrennung der Succoxyabietinsäure und Succinoabietinolsäure genannten Fraktionen geschah nach den in [1, 2] beschriebenen Versuchen; also erschöpfende Alkoholextraktion und Zerlegung des Alkoholauszugs durch Petroläther; das in Petroläther Unlösliche wurde in Äther gelöst und die Ätherlösung zuerst mit Ammoncarbonat und dann mit Sodalösung ausgeschüttelt. In dem dortigen Aufarbeitungsschema[2] sind diese Fraktionen als VII und VIII bezeichnet. VIII ist der Hauptvertreter und beträgt im ersten, rohen Sodaauszug 9% vom Bernstein. Bei der Succinoabietinolsäure zeigt sich anschaulich, daß die Abtrennung durch Ausschütteln mit Soda bei weitem keine streng selektive war, ähnlich wie dies weiter unten für den Ammoncarbonatauszug gezeigt wird. Die gegenseitige Beeinflussung der Harzbestandteile bedingt solche Löslichkeitsverhältnisse, daß neben sauren auch indifferente Stoffe von der Ammoncarbonat- und Sodalösung aufgenommen werden. Damit sind auch die in [2] angegebenen, abweichenden Analysenwerte zu erklären, ebenso wie auch der für VIII angeführte Zersetzungspunkt, der als Mischschmp. eines Gemenges zu deuten ist. Die Inhomogenität von VIII zeigt sich schon beim Lösen in Aceton, wobei die Säure leicht in Lösung geht und ein indifferenter Stoff

[1] A. TSCHIRCH, Helv. chim. Acta **VI** (1924) 214.

[2] L. SCHMID u. A. ERDÖS, Liebigs Ann. Chem. **503** (1933) 269–276.

ungelöst zurückbleibt. Aus der Acetonlösung fällt die Säure in gut filtrierbarer Form aus. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure wiederholt in Äther gelöst und mit Soda daraus ausgeschüttelt. Abwechselnd löste man sie in Aceton und fällte sie mit Wasser wieder aus. Die ersten Male blieb immer noch Sodaunlösliches im Äther.

Beim Aufnehmen in Äther war die merkwürdige Beobachtung zu machen, daß sich nicht alle Säure, die schon einmal ätherlöslich war, wieder in Äther löste; und zwar blieb umsomehr ätherunlöslich, je länger die Säure dem Luftzutritt ausgesetzt war; die Säure erscheint demnach sauerstoffempfindlich. Der Schmp. liegt in diesem Stadium der Aufarbeitung zwischen 123 und 132°. Man kann bei diesen Verbindungen nicht von scharfen Schmpn. sprechen; es ist immer jener Punkt angegeben, bei dem eine erste Veränderung der Substanz wahrzunehmen ist und dann wird solange weiter beobachtet, bis die Masse durchsichtig ist; Meniscusbildung tritt meist nicht ein.

Die weitere Reindarstellung erfolgte chromatographisch, und zwar aus Benzollösung auf Al_2O_3. Zum Schutz vor Hg-Licht- und Lufteinwirkung wurde im CO_2-Strom gearbeitet, die Säule mit Papier umwickelt und nur ein schmaler Streifen zur Belichtung frei gelassen. Im Hg-Licht war einheitliche Fluorescenz zu beobachten. Da die Säure durch organische Lösungsmittel nur recht schwer von der Zone abzulösen war, so wurde mit 1%iger Sodalösung eluiert, worin sie sich sofort auflöste. Nach Wiederholung des Chromatogramms und Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser liegt das Schmelzintervall konstant zwischen 125 und 128°. Die Säure ist in Alkohol rechtsdrehend; kristallisiert ist sie auch nach dem Chromatogramm nicht zu erhalten.

Die analytische Untersuchung ergab als Mittelwert einer Reihe von Verbrennungen 74·42 und 9·44% für Kohlenstoff und Wasserstoff; auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen nach RAST, konduktometrischer und gewöhnlicher Titration ist das Molekulargewicht 582. Den Titrationen zufolge ist die Säure eine Monocarbonsäure. Ein lichtempfindliches Silbersalz wurde bereitet. ZEREWITINOFF-Bestimmungen lassen 2 wirksame Wasserstoffe erkennen; es ist also neben der Carboxylgruppe noch ein Hydroxyl enthalten, das jedoch durch Acetylierung nicht nachzuweisen ist. Gegen Carbonylreagenzien sind die Sauerstoffatome indifferent. Hydrierungsversuche mit Platinoxyd in Eisessig zeigten keinen Wasserstoffverbrauch, woraus weiter zu folgern ist, daß auch keine Carbonylgruppe mit benachbarter Doppelbindung im

Molekül vorhanden ist[3]. Die Säure geht mit Diazomethan glatt in einen Monomethylester über; bemerkenswert ist, daß der Ester bei der Verseifung mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge und auch mit Jodwasserstoff nicht die ursprüngliche Säure zurückbildet, sondern neben indifferenten Stoffen eine neue Säure entstehen läßt, deren Kohlenstoffgehalt 71·88 und Wasserstoff = 9·37% beträgt. Ihr Schmp. ist 118—125°. Auf diese Beobachtung hin studierte man das Verhalten der Succinoabietinolsäure gegenüber NaOH. 1%ige Lauge läßt die Säure bei Wasserbadtemperatur unverändert; hingegen verwandelt sie 10%ige Lauge in eine Säure vom Schmp. 121—124° und von den innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Verbrennungswerten wie sie nach der Methylesterspaltung der Succinoabietinolsäure erhalten worden waren.

Faßt man nun diese analytischen Daten zwecks Ableitung einer Summenformel für die Succinoabietinolsäure zusammen, so erscheint $C_{36}H_{54}O_6$ bzw. $C_{36}H_{52}O_6$ am wahrscheinlichsten; diese Formulierung kann aber nur mit jenem Vorbehalt gemacht werden, der sich notwendigerweise aus den Analysen von amorphen Verbindungen so großen Molekülbaues ergibt; auch scheint der Hinweis notwendig, daß diese Formel aus dem Isoprenbauprinzip nicht ohne weiteres ableitbar ist.

Die Tatsache, daß die Succinoabietinolsäure nach Liegen bei Luftzutritt immer wieder Ätherunlösliches enthielt, trotzdem sie vorher ätherlöslich war, ließ eine Luftempfindlichkeit vermuten. Diese Empfindlichkeit ist nachweisbar vorhanden; in Parallelversuchen, bei denen die Säure unter CO_2 und daneben bei Luftzutritt gelagert war, zeigte sich das deutlich in der unterschiedlichen Löslichkeit. Die der Luft ausgesetzte Säure enthielt immer ätherunlösliche Teile, während die durch CO_2 geschützte vollständig ätherlöslich geblieben ist.

In einem anderen Versuch wurde die Säure zwischen 2 Quarzplatten gelegt und mit Hg-Licht bestrahlt; auch dabei hatte sich Ätherunlösliches gebildet. Gegenüber Tetranitromethan zeigt die ursprüngliche Säure deutliche Gelbfärbung, die in Äther unlöslich gewordene Verbindung hingegen verfärbt sich nicht. Die Analysen der in Äther unlöslichen Teile, die sonst nicht weiter untersucht wurden, zeigten wechselnden, aber in allen Fällen höheren Sauerstoff- und geringeren Kohlenstoffgehalt als die Succinoabietinolsäure.

[3] L. Ruzicka, H. Leuenberger u. H. Schellenberg, Helv. chim. Acta **XX** (1937) 1271.

Von einer Reihe von Abbauversuchen sei nur die Dehydrierung mit Selen erwähnt, die neben einer Reihe von nicht identifizierbaren Dehydrierungsprodukten 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin, Pimanthren und Bernsteinsäure ergab.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf Nebenprodukte hingewiesen, die sich im Gang der Aufarbeitung finden ließen:

Beim Aufnehmen von VIII mit Aceton blieb ein nicht saurer Teil zurück, der durch Chloroform in Lösung geht.

Auch nach Abtrennung dessen war VIII noch nicht einheitlich, denn beim Ausschütteln der Ätherlösung mit Ammoncarbonat war in geringer Menge eine Säurefraktion abtrennbar, die für C 69·94 und für H 8·93 % gab.

Nun noch einige Bemerkungen über die Succoxyabietinsäure genannte Fraktion VII. Wenn die gestellte Aufgabe, diese durch Ammoncarbonat abtrennbare Fraktion rein darzustellen, zwar nicht gelang, so scheinen doch einige Beobachtungen von dem zahlreichen Versuchsmaterial mitteilenswert. VII ist nicht einheitlich; schon beim erneuten Aufnehmen in Ammoncarbonat bleibt ein Großteil ungelöst; auch wiederholtes Umfällen gibt keine einheitliche Verbindung. Dies zeigt eine chromatographische Untersuchung aus Essigester an Al_2O_3. VII erwies sich dabei als ein Gemenge von sauren und nicht sauren Bestandteilen; die Löslichkeitsverhältnisse bei den Harzsäuren sind derart, daß die wässerige Lösung des Ammonsalzes noch neutrale Harzbestandteile aufzunehmen vermag. VII besteht also nicht aus einer einzigen Säure, sondern aus einem Gemisch; anschaulich ist beim Chromatogramm das selektive Adsorptionsvermögen des Al_2O_3 zu sehen; je sauerstoffreicher ein Anteil ist, desto langsamer wird er vom Al_2O_3 abgegeben. Da indifferente Lösungsmittel nur sehr wenig von dem Adsorbat aufnahmen und erst durch Soda bzw. methylalkoholische HCl ein Eluieren möglich war, so ist an eine sehr starke Bindung der Carboxylgruppe an das Al_2O_3 zu denken. Es ist daher fraglich, ob vermöge dieses Verhaltens ein Gemisch ähnlicher Säuren überhaupt durch ein Chromatogramm aufzuteilen ist. Zur Abschwächung dieser Wirkung der COOH-Gruppe wurde methyliert, um an einem Chromatogramm der Methylester eine Trennung der Säuren herbeizuführen. Ein Verfahren zur Reindarstellung der Säurefraktion VII durch Chromatographieren der Methylester scheitert jedoch daran, daß die Methylierung weiter geht und sich nicht nur auf das COOH beschränkt. Eine weitere Schwierigkeit liegt da-

rin, daß die Rückverseifung langes Erhitzen mit starker Lauge erfordert, wobei auch eine Reihe von Nebenprodukten auftritt, die auf eine tiefgehende Veränderung der Säure schließen lassen.

Einen Anhaltspunkt über zugrundeliegende Ringverhältnisse im Säuregemisch VII ermöglichte eine Selendehydrierung. Es traten neben nicht identifizierbaren Fraktionen reichlich Bernsteinsäure und 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin auf; das sonst bei der Dehydrierung anderer Bernsteinfraktionen anfallende Pimanthren war nicht nachzuweisen.

Betrachtet man nun das experimentelle Tatsachenmaterial der vorliegenden [1, 2, 4] Arbeiten über Bernstein, so ist ihnen allen die monatelange Extraktion mit heißem Alkohol bei Luftzutritt gemeinsam. Nach den Beobachtungen an der Succinoabietinolsäure bedingt Sauerstoff eine langsame, nachweisbare Veränderung dieser Substanz. Zufolge dieser Erfahrung muß man begründeten Zweifel daran haben, daß die verschiedenen aus Bernstein isolierten Verbindungen auch im unzerlegten Harz enthalten sind, so lange das nicht an einem schonend aufgearbeiteten Ausgangsmaterial bestätigt wird. Diese Mannigfaltigkeit kann ebenso durch allmähliche Veränderung einiger weniger Harzbestandteile veranlaßt sein. Es wurden daher nach Erkenntnis der Sauerstoffempfindlichkeit die Untersuchungen der Alkoholauszüge abgebrochen und für weitere Bernsteinstudien ein viel schonenderes Aufarbeitungsverfahren gewählt. Über die darüber laufende Untersuchung soll später berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Teilweise mitbearbeitet von T. Lenzer und E. Blum.

Die Aufarbeitung von 2 *kg* Bernstein (Succinit) Grus Merck mittels Alkoholextraktion und Abtrennung der Fraktionen VII und VIII erfolgte wie in [2] beschrieben.

Untersuchung von VIII.

Rohausbeute 102 *g* eines gelbbraunen Pulvers. Beim Erhitzen erste Veränderung bei 145°, Klarwerden bei 155°. 0·0415 *g* Sbst. in 2 cm^3 Alkohol $[\alpha]_D^{17^0} = +23{\cdot}57°$. VIII ist unlöslich in Wasser und Petroläther, vollständig lösl. in Alkohol, teilweise in Aceton, Essigester, Benzol. Beim Lösen von 73 *g* VIII in

[4] L. Schmid u. W. Hosse, Mh. Chem. **72** (1939) 290, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb), **147** (1939) 366.

150 cm^3 Aceton blieben 20·7 g ungelöst. Die Acetonlösung wurde in 1500 cm^3 Wasser, dem 10 cm^3 konz. HCl zugesetzt waren, tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung eingetragen. Nach Stehen über Nacht, Absaugen und Trocknen ist die Ausbeute 50·8 g; Schmp. 124—128°.

Nach Vorversuchen mit kleinen Mengen, von denen nicht berichtet wird, bewährt sich folgende Weiterverarbeitung. Man löst 26 g in 500 cm^3 Äther, filtriert von wenig Unlöslichem und schüttelt mit 1 % iger Sodalösung fünfmal aus. Das Gesamtvolum der Sodalösung ist 1800 cm^3; die Ätherlösung bleibt noch gelb gefärbt. Die Sodaauszüge befreit man im Vakuum vom gelösten Äther und versetzt dann unter Eiskühlung und Rühren mit soviel 2-norm. Salzsäure, bis die Reaktion nach vollständigem Ausfällen schwach sauer war. Der schwach gefärbte Niederschlag wurde nach Stehen über Nacht abgesaugt und bei 60° über P_2O_5 im Vakuum unter langsamem Durchstreichen von CO_2 getrocknet. Die Säure wurde nun in 80 cm^3 Aceton gelöst und wie oben in 1500 cm^3 Wasser eingetragen, einige Stunden absitzen gelassen, abgesaugt und getrocknet. Schmp. 119—123°, Ausbeute 21·5 g.

16·5 g Säure wurden in 500 cm^3 Äther aufgenommen, wobei 0·87 g ungelöst blieben. Das Unlösliche zersetzt sich zwischen 170 und 175°; Menge und Zersetzungsintervall des Unlöslichen waren fallweise, je nach der Dauer zwischen einem erneuten Aufnehmen in Äther, wechselnd. Die Ätherlösung wurde zweimal mit je 250 cm^3 einer 1 % igen $(NH_4)_2CO_3$-lösung und dann erschöpfend mit 1 % iger Sodalösung ausgeschüttelt. Die Sodalösung (2000 cm^3) wurde mit 2-norm. Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, die ausgefallene Harzsäure in Äther aufgenommen und der Äther verdampft. Ein nach dem Verdampfen des Äthers verbleibender Harzrückstand löst sich leicht und vollständig in Aceton und fällt in weißen Flocken beim Eintropfen in eisgekühltes schwach angesäuertes Wasser aus. Nach wiederholtem Umfällen aus Aceton und Wasser schmilzt die Säure zwischen 123 und 132°. Ausbeute 13 g. 1·5 g waren aus der Ätherlösung nicht in die Soda gegangen.

Chromatogramm.

0·38 g Säure wurden in Benzol gelöst und auf eine 2 cm breite und 10 cm hohe Säule von nicht aktiviertem Al_2O_3 gegossen; zur Hintanhaltung der Einwirkung des Lichtes der Hg-

Lampe war der Glaszylinder mit schwarzem Papier umwickelt und nur ein schmaler Längsstreifen zur Beobachtung freigelassen; auf die Flüssigkeitsoberfläche wurde CO_2 geleitet. An der Säule ist bei zweistündigem Nachwaschen mit Benzol keine Aufteilung in Zonen, sondern einheitlich blaue Fluorescenz zu beobachten. Es gingen nur Spuren ins Filtrat. Auch Alkohol löste nur ganz wenig; glatt ging die Säure in 1%ige Sodalösung, aus der nach Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern die Säure zu gewinnen war. Nach Umfällen des Ätherrückstandes aus Acetonlösung mit Wasser ist der Schmp. 125—128°; Ausbeute 0·361 *g*. Schließlich wurde die Säure nochmals in Äther gelöst, filtriert und der Ätherrückstand aus Acetonlösung mit Wasser ausgefällt. Die Analysenpräparate waren bei 70° und 0·2 *mm* getrocknet.

0·0241 *g* Sbst.: in 2 cm^3 absol. Alkohol $[\alpha]_D^{18°} = +26·34°$ im 1-*dm*-Rohr. Die Alkohollösung ist gelb gefärbt.

3·782, 3·560, 3·231, 3·480 *mg* Sbst.: 10·347, 9·715, 8·790, 9·480 *mg* CO_2; 3·192, 3·016, 2·710, 2·975 *mg* H_2O.

Gef. C 74·60, 74·44, 74·22, 74·29; H 9·44, 9·47, 9·38, 9·57.

1·292 *mg* Sbst. in 19·139 *mg* Kampfer, $\Delta = 4·60$; Mol. Gew. gef. 587·5. Konduktometrische Titration: 0·01064, 0·00916 *g* Sbst. in 10 cm^3 verdünntem Alkohol verbrauchen 0·036, 0·032 cm^3 *n*/2 NaOH.

Äquivalentgew.: Gef. 591, 572.

Titration mit Naphtholphthalein als Indikator: 0·1435, 0·1079, 0·1096 *g* Sbst. verbrauchen 2·40, 1·81, 1·99 cm^3 *n*/10 NaOH.

Äquivalentgew.: Gef. 598, 596, 550.

0·1898, 0·2165 *g*, 16·180 *mg* Sbst. 18·2, 22·1 cm^3 CH_4 (747 *mm* 17°), 1·22 cm^3 (748 *mm* 16°).

Silbersalz.

0·1936 *g* Säure wurden durch *n*/10 NaOH in das Na-salz verwandelt; durch Zusatz von 10%igem $AgNO_3$ fällt das Ag-salz aus. Es ist sehr lichtempfindlich.

5·296, 5·203 *mg* Sbst. geben 0·865, 0·835 *mg* Ag. Mol. Gew. des Ag-salzes. Gef. 660·5, 672.

Methylester.

0·9629 *g* Säure wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan versetzt, filtriert und der Äther abdestilliert. Der gelbe, harzige Ätherrückstand wurde aus Acetonlösung mit Wasser umgefällt. Es war vollständige Veresterung eingetreten, da an Sodalösung nichts abgegeben wurde. Schmp. 82—85°.

4·524, 4·663 *mg*, 0·1743, 0·1597 *g* Sbst.: 2·004, 1·970 *mg*, 0·0712, 0·0637 *g* AgJ Gef. OCH_3 5·85, 5·58, 5·40, 5·27.

0·107 *g* Ester wurden 8 Stunden mit 5%iger methylalkoho-

lischer KOH am Wasserbad erhitzt, hierauf mit Wasser versetzt und das Methanol im Vakuum vertrieben; dann wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit 1%iger Sodalösung geschüttelt, wobei ein gegen Soda indifferenter Teil in Äther zurückbleibt. Der Sodaauszug wurde angesäuert, ausgeäthert und dann der Ätherrückstand aus Acetonlösung mit schwach angesäuertem Wasser ausgefällt. Schmp. 118—125°.

3·315, 3·810 *mg* Sbst.: CO_2 8·690, 10·031, H_2O 2·825, 3·135.
Gef. C 71·49, 71·81, H 9·54, 9·21.

0·1743 *g* Methylester wurden mit HJ (*d* 1·7) 2 Stunden zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und freies Jod durch SO_2 reduziert. Eine harzige Abscheidung brachte man durch Äther in Lösung und schüttelte diese mit 1%iger Soda aus. Nach Ansäuern mit Salzsäure ging ein Niederschlag in Äther; der Ätherrückstand läßt sich aus Aceton mit Wasser umfällen. Schmp. 118—123°. Ausbeute 0·0488 *g*.

3·375 *mg* Sbst.: CO_2 8·900, H_2O 2·810.
Gef. C 71·92, H 9·32.

Dehydrierung.

5 *g* Säure und 8·5 *g* Selen wurden zunächst auf 260° und dann bis auf 350° Badtemperatur erhitzt; Gesamtdauer 30 Stunden. Das Reaktionsgefäß und sein Inhalt wurden in einer Reibschale zerkleinert und zuerst mit Äther, dann mit Benzol extrahiert. Ausbeute 3·2 *g*. Es destillieren bei 0·2 *mm* die Fraktionen a) bis 120°, b) bis 150° ein teilweise zu Kristallen erstarrendes Öl, c) bis 190° gelbes Öl und d) von 190—280°.

a) gibt nach wiederholter Destillation (Ausbeute 0·47 *g*) mit warm gesättigter Pikrinsäure hellrote Kristalle, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol bei 138° schmelzen. Mischprobe mit 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin-Pikrat 138°.

b) wurde mit eisgekühltem Petroläther gewaschen; nicht gelöste Kristalle schmelzen nach wiederholter Vakuum-Sublimation bei 182° und geben mit Bernsteinsäure keine Depression.

c) wurde mit den öligen Teilen von b) vereinigt und ihre Ätherlösung durch Ausschütteln mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung von Bernsteinsäure befreit. Nach wiederholter Destillation des Ätherrückstandes bei 150° Badtemperatur und 0·15 *mm* betrug die Ausbeute 0·487 *g*. Nach Zusatz von ges. methylalkoholischer Pikrinsäure und viermaligem Umkristallisieren aus Methanol war

der Schmp. 130·5° und der Mischschmp. mit Pimanthrenpikrat 130·5°.

d) wurde eingehend untersucht, doch wird von einer Versuchsbeschreibung abgesehen, da reine Produkte nicht zu erhalten waren.

Untersuchung von VII.

Rohausbeute an VII 72 *g* eines gelbbraunen Pulvers; zur weiteren Reinigung behandelte ich VII bei Raumtemperatur zweimal mit je 500 *cm*³ 2-norm. wässeriger $(NH_4)_2CO_3$-lösung, filtrierte von viel Unlöslichem und versetzte das Filtrat mit 2-norm. Salzsäure; die Fällung war nur mehr schwach gelb gefärbt. Nach Filtrieren und Trocknen wurde VII in ähnlicher Weise wie VIII durch wiederholtes Lösen in Aceton und Eintragen in Wasser bis zur Schmp.-konstanz umgefällt. Bei 95° tritt Sintern ein und dann folgt ein unspezifisches Intervall, innerhalb dessen die Substanz allmählich vom festen in den harzigdurchsichtigen Zustand übergeht; ganz klar ist die Schmelze bei 125°. Das Produkt ist amorph, löslich in Alkohol, Methanol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin, Pyridin, Eisessig, Essigester, Ammoniak und Ammoncarbonat; wenig löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Ausbeute 23 *g*.

0·0322 *g* Sbst. in 2 *cm*³ Alkohol, 1-*dm*-Rohr; $\alpha = 0{\cdot}37°$, $[\alpha]_D^{18°} = +23°$.

Chromatogramm.

3 *g* von VII wurden in Ammoncarbonat gelöst, filtriert, durch Salzsäure wieder abgeschieden, filtriert und im Vakuum bei 60° getrocknet. VII löst sich in Essigester mit gelber Farbe und zeigt im Hg-Licht stark blaue Fluorescenz. Beim Aufgießen der Essigesterlösung auf eine Aluminiumoxydsäule von 20 *cm* Länge und 1·5 *cm* Breite bildet sich auf der Säule eine einheitlich blau fluorescierende Zone aus, die beim Entwickeln mit Essigester langsam wandert. Bevor die Zone das Ende der Säule erreicht, zeigt das Filtrat schon deutlich blaue Fluorescenz, Filtrat a); sobald die Zone zum Ende der Säule wanderte, wurde die Vorlage gewechselt und bei mehrstündigem Nachwaschen mit Essigester je ein Filtrat b) und c) gesammelt. Da die Säule noch immer stark fluorescierte, an Essigester aber nichts mehr abgab, wurde sie in 1%ige Sodalösung eingetragen, worin sie sofort unter Gelbfärbung löslich ist.

a) wurde nach Verdampfen des Essigesters in Aceton aufgenommen und mit Wasser ausgefällt; Schmp. nach Trocknen im Vakuum 85—90°, Ausbeute 0·09 *g*; das weiße Pulver ist in Ammoncarbonat unlöslich.

3·470 *mg* Sbst.: CO_2 8·988, H_2O 2·890.
Gef. C 70·64, H 9·32.
0·0214 *g* in 2 *cm*³ Alkohol: 1-*dm*-Rohr; $\alpha = +0{\cdot}13^0$, $[\alpha]_D^{17^0} = +12{\cdot}15^0$.

b) wurde auch nach Abdestillieren des Essigesters aus Acetonlösung mit Wasser abgeschieden; nach Aufnehmen in 3%igem Ammoncarbonat und Filtrieren wurde mit Salzsäure ausgefällt. Aus Acetonlösung mit Wasser abgeschieden ist die Ausbeute 0·945 *g*, Schmp. 106—108°.

3·220 *mg* Sbst: CO_2 8·220, H_2O 2·605.
Gef. C 69·62, H 9·05.
0·0224 *g* in 2 *cm*³ Alkohol: 1-*dm*-Rohr; $\alpha = +0{\cdot}30^0$, $[\alpha]_D^{18^0} = +26{\cdot}78^0$.

c) wurde wie b) aufgearbeitet; Ausbeute 0·462 *g*, Schmp. 91—93°.

3·940 *mg* Sbst.: CO_2 9·951, H_2O 3·157.
Gef. C 68·88, H 8·96.
0·0202 *g* in 2 *cm*³ Alkohol: 1-*dm*-Rohr; $\alpha = +0{\cdot}23^0$, $[\alpha]_D^{18^0} = +22{\cdot}77^0$.

Der Sodaauszug wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt; der Niederschlag wurde in Äther aufgenommen und nach Abdestillieren des Äthers wiederholt aus Acetonlösung mit Wasser ausgefällt. Schmp. 92—95°.

3·830 *mg* Sbst.: CO_2 9·455, H_2O 2·940.
Gef. C 67·33, H 8·59.
0·0200 *g* in 2 *cm*³ Alkohol: 1-*dm*-Rohr; $\alpha = +0{\cdot}16^0$, $[\alpha]_D^{18^0} = +16^0$.

Dehydrierung.

5 *g* von VII wurden mit 7·5 *g* Selen vermischt, 2 Stunden auf 260°, 4 Stunden auf 280° und 30 Stunden auf 350° Badtemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch gab einen stark grün fluorescierenden Ätherextrakt. Es destillieren bei 0·2 *mm* und zwischen 75 und 100° eine Fraktion A, bis 150° B und bis 270° Fraktion C; es bleibt ein nicht destillierbarer Rückstand.

A gibt mit ges. methylalkoholischer Pikrinsäure ein Pikrat, das durch 5%ige NaOH wieder zerlegt wurde. Ausbeute 0·243 *g*. Es wurde nochmals destilliert, in das Pikrat verwandelt und achtmal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 138°, Mischschmp. mit 1, 2, 5-Trimethylnaphthalinpikrat 138°.

3·765 *mg* Sbst.: N 0·376 *cm*³ (19° 757 *mm*).
$C_{19}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 10·53.
Gef. „ 11·63.

B wurde durch Waschen mit eisgekühltem Petroläther von öligen Verunreinigungen befreit; unlösliche Kristalle sublimierten bei 0·3 *mm* und zwischen 110 und 140° Badtemperatur. Die Kristalle wurden in Sodalösung aufgenommen und nach Ansäuern mit Salzsäure im Extraktor einen Tag lang mit Äther behandelt. Nach Vak. Subl. schmilzt der Ätherrückstand bei 182°; Mischprobe mit Bernsteinsäure 182°.

4·236 *mg* Sbst.: CO_2 6·326, H_2O 1·870.
$C_4H_6O_4$. Ber. C 40·68, H 5·09.
Gef. „ 40·73, „ 4·94.

Fraktion C konnte nicht identifiziert werden.

Die Farbstoffe an Gelbfleckigkeit erkrankter Kartoffelknollen

Von

L. Schmid und R. Lang

Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Eingegangen am 23. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 2. 1939)

Diese Krankheit ist erstmalig an Kipflern von H. Wenzl festgestellt und genauer studiert worden.[1] Sein Untersuchungsmaterial entstammte der Ernte 1936 und war in der Umgebung Wiens gesammelt. Nach Wenzls Beobachtungen handelt es sich dabei um eine nichtparasitäre Erkrankung der Knollen. Sie ist auf Kipfler beschränkt und durch die Ausbildung dottergelber Flecken vom Durchmesser 2—10 *mm* im Stärkeparenchym charakterisiert. Das mikroskopische Bild zeigt, daß die gelben Teile fast völlig frei von Stärke sind. Das Besondere der Gelbfleckigkeit liegt hauptsächlich in der Ausbildung gelber Farbstoffe, sowie im abnormen Stärkeabbau in großen Teilen der Knollen, lange bevor noch die ersten Anzeichen eines Absterbens des Gewebes sichtbar sind. Es handelt sich nur um eine vereinzelt auftretende Erkrankung der Knollen im Gegensatz zur Farbfleckigkeit und Schwarzherzigkeit. Bei letzteren stehen nekrotische Prozesse im Vordergrund, bei der Gelbfleckigkeit in erster Linie pathologische Stoffwechselprozesse, die im lebenden Gewebe vor sich gehen und erst sekundär zu einem verfrühten Absterben führen.

Aus 2 *kg* frischen Erdäpfeln wurden die gelben Teile herausgeschnitten, zerkleinert und mit Alkohol extrahiert. Nach Einengen und Wasserzusatz ließen sich durch Petrolätherausschüttelung Polyenfarbstoffe abtrennen. Die Gesamtcarotinoidkonzentration betrug 0·45 *mg* pro *kg* zufolge Vergleichs mit Azobenzol als Carotin gerechnet.[2] Aus der Benzinlösung war durch Ausziehen mit 90%igem CH_3OH ein frei vorkommendes Xanthophyll abtrennbar, dessen Absorptionsspektrum auf Taraxanthin bzw. Violaxanthin schließen läßt. Die vom Xanthophyll befreite Benzin-

[1] H. Wenzl, Phytopathologische Z. XI. (1938) 607—616.

[2] R. Kuhn u. H. Brockmann, Z. physiol. Chem. 206 (1932) 41.

lösung gab nach der Verseifung eine Kohlenwasserstoff- und eine Xanthophyllfraktion. Die verfügbaren Mengen waren so gering, daß an eine Isolierung nicht zu denken war; eine Identifizierung war nur auf spektroskopischem Weg herbeizuführen. Vor der Spektraluntersuchung reinigte man die Farblösung durch chromatographische Analyse. Der Kohlenwasserstoff gibt ein wenig scharfes Absorptionsspektrum, das an α-Carotin erinnert. Das Xanthophyllspektrum ließ sicher auf β-Xanthophyll schließen. Zum Vergleich wurden 500 *g* gesunde Kipfler auf ihren Gesamtcarotinoidgehalt untersucht; dieser beträgt etwa ein Drittel von dem der kranken.

Beim Ausschütteln der Carotinoide aus den kranken Erdäpfeln schied sich an der Grenze der zwei Phasen eine schwach gelbe, feste Substanz ab; diese reduzierte FEHLINGsche Lösung nicht, hingegen deutlich nach Hydrolyse mit Säure. Alkali bewirkt intensive Gelbfärbung. Dieser Stoff ist ein Glucosid, das durch Salzsäure bei Raumtemperatur spaltbar ist. Die Farbkomponente ist im Vakuum sublimierbar; die Analyse ließ auf ein Pentaoxyflavon im allgemeinen und der Schmelzpunkt auf Quercetin im besonderen schließen. Durch Mischprobe mit Quercetin anderer Herkunft war dieser Befund zu stützen. Das Naturprodukt gibt ein Pentaacetylderivat, das bei der Mischprobe mit Pentaacetylquercetin keine Depression zeigt. Schließlich bestätigte noch der Mischschmelzpunkt von Dibromquercetin mit dem Bromderivat des Erdäpfelfarbstoffes deren Identität.

Nun noch eine Bemerkung über den bei der Hydrolyse angefallenen Zucker. Die Farbreaktion nach FOULGER mit $SnCl_2$ und Harnstoff[3] läßt auf eine Aldohexose schließen. Da nun der Zucker nicht zur Kristallisation zu bringen war, wurde ein Osazon bereitet. Analyse, Schmelzpunkt und Mischprobe sprechen eindeutig für Glucosazon. Mehr konnte mit dem Zucker nicht unternommen werden, sodaß die Frage offen bleibt, ob sich das Glucosid von der Glucose oder von der Mannose ableitet. Ebensowenig kann über die Verknüpfungsstelle zwischen Zucker und Farbkomponente etwas ausgesagt werden.

Experimenteller Teil.

2 *kg* Erdäpfel wurden geschält und zu Scheiben zerkleinert, aus denen man dann die kranken Stellen herausschnitt. Eine scharfe Abtrennung war nicht möglich, sodaß 300 *g* Ausgangs-

[3] Chem. Zbl. **1933**, I. 2984.

material neben kranken auch gesunde Stellen enthielten. Sie wurden mit 675 cm^3 absolutem Alkohol überschichtet, bis zum Gefäßrand aufgefüllt und unter Ausschluß von Sauerstoff einige Tage stehen gelassen; dann wurde filtriert und der Alkohol unter gelindem Erwärmen im Vakuum auf 75 cm^3 eingeengt. Nun wurde durch Zugabe von Wasser und Alkohol auf zirka 200 cm^3 — (Alkoholkonzentration 50%) — aufgefüllt und mit Petroläther erschöpfend ausgeschüttelt. Der kolorimetrische Vergleich mit Azobenzol[2] als Standard zeigte 0·45 *mg* Carotinoid, berechnet für 1 *kg* Kartoffeln. Die petrolätherische Lösung wurde durch 90%igen wäßrigen CH_3OH in die Epiphase I und die Hypophase II zerlegt.

180 cm^3 I ließ man mit 180 cm^3 9%iger methylalkoholischer Kalilauge bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Dann wurde mit 180 cm^3 Wasser entmischt und mit Petroläther solange geschüttelt, als sich dieser noch anfärbte. Die Petrolätherlösung wurde durch Ausziehen mit 90%igem Methanol in eine Kohlenwasserstofffraktion III und eine Xanthophyllfraktion IV aufgeteilt. Nach Verdünnen von IV mit Wasser auf 50% Methanolgehalt und Ausschütteln mit Petroläther ging IV in letzteren über.

II und IV wurden durch je ein Chromatogramm auf Calciumcarbonat aus Benzin als Lösungsmittel weitergereinigt. III wurde in Benzinlösung auf Aluminiumoxyd unter den für Carotin angegebenen Bedingungen chromatographiert. In einem zweiten Versuch wurden die Verseifungsprodukte von I nach Zugabe von Wasser in Petroläther übergeführt und auf einer Säule von Calciumcarbonat und Aluminiumoxyd gemeinsam chromatographiert.

Bestimmung der optischen Schwerpunkte: $\mu\mu$

II in Petroläther	472·5	443·5
vgl. Taraxanthin und Violaxanthin[2]	472	443
III in Benzin	477	449
für α-Carotin[2]	478	447·5
IV in Benzin	466	438
in CS_2	497	466
vgl. β-Xanthophyll		
in Benzin	466	438
in CS_2	497	465·5

I aus dem Chromatogramm auf Calciumcarbonat und Aluminiumoxyd.

in Benzin	466	441
vgl. β-Xanthophyll		

Glucosidischer Farbstoff.

Nach der Petrolätherausschüttelung des alkoholisch-wäßrigen Kartoffelextraktes, Verdünnen mit Wasser und erneutem Ausziehen mit Petroläther schied sich an der Grenzschicht der petrolätherischen und wäßrigen Phase ein schwach gelb gefärbter Niederschlag (A) ab, von dem filtriert wurde. Ausbeute zirka 0·5 *g*. A wurde in absolutem Methanol gelöst, filtriert, durch Eindampfen des Methylalkohols zur Trockene gebracht, mit Petroläther Sdp. 20—40° mehrfach gewaschen und im Vakuum getrocknet; A ist schwerlöslich in Äther. Der Schmp. ist sehr unscharf; erste Veränderung bei 180°.

A wurde nochmals in heißem Methanol gelöst und zur Kristallisation stehen gelassen. A reduziert FEHLING-Lösung nicht; nach Kochen mit alkoholischer HCl erfolgt Reduktion FEHLINGscher Lösung. Konzentrierte HCl färbt die alkoholische Lösung stark gelb. In Lauge ist A mit starker Gelbfärbung löslich. Eisenchlorid erzeugt keine charakteristische Färbung.

Hydrolyse.

15 cm^3 der methylalkoholischen Lösung von A wurden mit 10 cm^3 konz. HCl versetzt und drei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es schieden sich 0·364 *g* eines gelben Niederschlages ab, von dem filtriert wurde.

Das Hydrolysat sublimiert bei 270°/0·25 *mm*. Vak. Schmp. nach wiederholter Sublimation 315°. Mischschmp. mit Quercetin 313°—315°.

3·230 *mg* Sbst.: 7·050 *mg* CO_2, 1·010 *mg* H_2O.
$C_{15}H_{10}O_7$. Ber. C 59·59, H 3·34.
Gef. „ 59·53, „ 3·50.

Eisen-(3)chlorid in alkoholischer Lösung färbt grün, in der Hitze rotbraun; FEHLING-Lösung wird in der Hitze reduziert, ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte.

Acetylierung.

0·03 *g* Aglukon wurden mit 0·1 *g* wasserfreiem Natriumacetat und 5 cm^3 Essigsäureanhydrid eine Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer weißen Kristallmasse, die mit Eiswasser versetzt wurde. Der Vak. Schmp. liegt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 195°—196°. Mischschmp. mit Pentaacetylquercetin 199°—200°.

Bromierung.

0·03 *g* Hydrolysat wurden in Eisessig aufgeschlämmt und mit 0·6 *cm*³ einer 10%igen Lösung von Brom in Eisessig versetzt. Die Bromeinwirkung dauerte 24 Stunden, wobei man gelegentlich schüttelte. Ein gelber Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und acht Tage zur Kristallisation stehen gelassen. Zitronengelbe Kristalle schmelzen im Vakuum bei 227°—229°. Mischprobe mit Dibromquercetin im Vak. 233°—233·5°.

Zuckerbestimmung.

Das Filtrat nach der Hydrolyse des Farbstoffglucosids wurde mit Bariumcarbonat versetzt, vorsichtig eingedampft und der Trockenrückstand mit 90%igem Alkohol ausgelaugt. Die Aldohexosereaktion nach FOULGER[3] ist positiv. Der Abdampfrückstand wurde mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat in der Kälte stehen gelassen. Es trat bald Trübung auf, von der filtriert wurde. Zum Filtrat gab man die gleiche Menge Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat wie oben und erhitzte 1¾ Stunden am Wasserbad. Abscheidung gelber Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus 70%igem Alkohol bei 211° unter Zersetzung schmelzen. Mischprobe mit Glucosazon 210·5°.

Analyse des Osazons:

3·344 *mg* Sbst.: 7·404 *mg* CO_2. 1·808 *mg* H_2O

$C_{18}H_{22}O_4N_4$. Ber. C 60·30 H 6·19.

Gef. „ 60·38 „ 6·05.

500 *g* geschälte und mit einer Faschiermaschine zerkleinerte, gesunde Kartoffel (Sorte: Kipfler) wurden wie die kranken Erdäpfel mit Alkohol extrahiert und der eingeengte Alkoholextrakt nach Verdünnen mit Wasser auf 50% Alkoholgehalt mit Petroläther ausgezogen. Kolorimetrischer Vergleich mit Azobenzol zeigt einen Gesamtcarotinoidgehalt von 0·176 *mg* pro *kg*.

Diffusionsversuche mit Glykogen in flüssigem Ammoniak

Von

L. Schmid und A. Polaczek-Wittek

II. Chemisches Universitätslaboratorium in Wien

(Eingegangen am 23. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 2. 1939)

Die Vorstellungen über den Bau der Polysaccharide ließen im Wesentlichen zwei Meinungen entstehen. Die eine stand unter dem Einfluß von Versuchen, die für Polysaccharide im gelösten Zustand kleine Teilchen vom Umfang eines Oligosaccharides annehmen ließen. Die zweite Auffassung nimmt für Polysaccharide sehr große, durch Hauptvalenzen aufgebaute Makromoleküle an; sie findet eine besondere Stütze in den Viscositätsstudien[1] Staudingers und den Untersuchungen der Methylierungsprodukte von Haworth[2], Irvine[3] und anderer Forscher. Die letztere Anschauung hat sich nicht nur auf den Bereich der Polysaccharide beschränkt, sondern befruchtete auch die Arbeiten auf dem Gebiet anderer hochmolekularer Naturprodukte und synthetischer Stoffe, so daß sie gegenwärtig wohl allgemeine Anerkennung findet.

Eine gewisse Schwierigkeit besteht nur noch darin weiter, daß diese Vorstellung das Aufscheinen niedriger Teilchengrößen in Lösung nicht zu deuten vermag.

Zu den verschiedenen Untersuchungsarten, nach denen zur Frage der Teilchengröße bei Polysacchariden Stellung genommen wird, wie röntgenoptische Untersuchungen[4], Messung der Schichtdicke[5], kinetische Studien[6], kryoskopische[7], tensime-

[1] H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin, Springer 1932. — Liebigs Ann. Chem. **530** (1937) 1—20.

[2] W. N. Haworth und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1932**, 2270, 2277, 2384. — Chem. and Ind. **1934**, 1059 und **1935**, 865.

[3] J. C. Irvine, Nature **129** (1932) 470. — Chem. Zbl. **1932**, II. 1006. — Chem. Rewiews, **4**, 202—229. — J. chem. Soc. London, **1926**, 1488, 1502.

[4] K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau d. hochpolymeren org. Naturstoffe. Leipzig, Akad. Verlagsges. (1930). — Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 593, 2432. — R. O. Herzog und W. Jancke, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 2162.

[5] J. R. Katz und P. J. P. Samwel, Liebigs Ann. Chem. **472** (1929) 241 und ebenda **474** (1929) 296.

[6] K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz, G. Steinbrunn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1510 und frühere Arbeiten.

[7] L. Schmid und L. Hascher, Mh. Chem. **59** (1932) 328. — L. Schmid F. Ludwig, K. Pietsch, Mh. Chem. **49** (1928) 118.

trische[8], osmotische[9] Bestimmungen, Viscosität[1, 10], Leitfähigkeit[11] kommt in jüngster Zeit eine Arbeit[12], die das Verhalten einer Inulinlösung gegenüber dem durch eine Membran getrennten reinen Lösungsmittel zum Gegenstand hat. Inulin benimmt sich dabei wie ein Kolloid, da es durch eine Cellophanmembran nicht diffundieren kann, während Saccharose dies leicht tut.

In Anlehnung an diese Untersuchung studierten wir in folgender Arbeit das Verhalten einer Ammoniaklösung von Glykogen im Diffusionsversuch. Die Cellulosemembran (visking tubing) wurde uns in freundlicher Weise von den amerikanischen Autoren zur Verfügung gestellt. Zunächst wurde die Eignung dieser Membran und ihr unterschiedliches Verhalten gegenüber Disacchariden und Polysacchariden geprüft.

Zu diesem Zweck wurden in wäßriger Lösung mit löslicher Stärke, Glykogen und Saccharose Diffusionsversuche angesetzt. Diese zeigten, daß die Haut gegen Saccharose durchlässig, für Stärke und Glykogen aber undurchlässig ist. Eine gleiche, im Versuch mit flüssigem Ammoniak verwendete Membran zeigte eindeutig, daß Glykogen unter diesen Bedingungen nicht diffundiert, sich also wie ein Polysaccharid verhält, während Saccharose in kurzer Zeit im Dialysat nachzuweisen ist. Glykogen ist somit hochmolekular in der Ammoniaklösung vorhanden, trotz den nach kryoskopischer Methode angezeigten Schmelzpunktsdepressionen in diesem Lösungsmittel[7]. Daß diese Schmelzpunktserniedrigungen nicht durch Alkohol- oder Wassergehalt vorgetäuscht sein können, geht zwingend daraus hervor, daß Inulin- und Glykogenlösungen in anderen Lösungsmitteln gelegentlich kryoskopischer und ebullioskopischer Untersuchungen sich als hochmolekular erwiesen haben.

Wodurch die scheinbare kleine Teilchengröße bei kryoskopischen und tensimetrischen Messungen von Inulin- und Glykogenlösungen in Ammoniak veranlaßt wird, ist unentschieden. Betrachtungen darüber siehe bei STAUDINGER[13].

---

[8] H. REIHLEN und K. Th. NESTLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1159.

[9] E. H. BÜCHNER, Trans. Faraday Soc., No. **140**, Vol. XXIX. (1933), 32. — Chem. Zbl. **1934**, I. 2727.

[10] L. SCHMID und R. FALKE, Mh. Chem. **59** (1932) 357.

[11] L. SCHMID und M. K. ZACHERL, Mh. Chem. **53/54** (1929) 498.

[12] F. W. BERGSTROM und A. E. GILMORE, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1356.

[13] H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935), 474, 2347. — Liebigs Ann. Chem. **517**, 73.

Experimenteller Teil.

Prüfung der Membran:

Ein 1 *cm* breites Glasrohr ist an einem Ende auf 2 *cm* Durchmesser erweitert und $^1/_2$ *cm* vom Rand entfernt mit einer Rille versehen; an dieser Kerbe wird die Membran (Cellophan) durch einen Baumwollfaden befestigt. Die Zelle wurde zuerst mit wäßrigen Lösungen auf ihre Durchlässigkeit geprüft und zu diesem Zweck in ein Gefäß mit destilliertem Wasser eingetaucht.

Beim Versuch mit einer 5%igen Saccharoselösung waren nach 15 Minuten geringe und nach 4 Stunden reichliche Mengen Zuckers in der äußeren Zelle vorhanden. Den Zucker wiesen wir nach Hydrolyse mit n-Schwefelsäure durch FEHLINGsche Reduktion nach.

In einem zweiten Versuch brachte man eine 25%ige Lösung von wasserlöslicher Stärke (ZULKOWSKY) in das Innengefäß. Nach 18 Stunden waren auch nicht Spuren von Stärke in das äußere Gefäß gedrungen.

In einem dritten Versuch wurde eine 2%ige Lösung von Glykogen in Wasser gegen reines Wasser diffundieren gelassen. Nach 5 Tagen war Glykogen auch nicht spurenweise in die Außenflüssigkeit übergegangen.

Als Glykogen wurde „Glykogen rein“ von SCHERING-KAHLBAUM verwendet. Zu seinem Nachweis diente die Hydrolysenmethode von MELVILLE SAHYUN[14] mit anschließender FEHLINGscher Reaktion.

Hauptversuch:

Die oben beschriebene Zelle tauchte in eine 3 *cm* breite und 15 *cm* lange Eprouvette. Das innere und äußere Gefäß waren mit einer Gaszu- und -ableitung und den erforderlichen Trockensystemen ausgestattet. Die Verbindung mit der Außenluft war nötig, um einen Überdruck zu verhindern. Die ganze Apparatur tauchte in ein mit einer Mischung von Alkohol und Trockeneis beschicktes Dewargefäß. In der Zelle waren 0·1 *g* Glykogen in 5 cm^3 Ammoniak gelöst. Nach 2 Tagen war im äußeren Zylinder auch keine Spur von Glykogen nachzuweisen.

---

[14] MELLVILLE SAHYUN, Chem. Zbl. **1934**, I, 2627; J. biol. Chemistry **103** (1933) 203.

Hydrinden-Derivate. III

7, 8-Trimethylen-chinolin und -chinaldin

Von

J. Lindner, J. Sellner und A. Berger

Aus dem pharmaz.-chem. Institut der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 25. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 4. 1939)

Die Mitteilungen I und II[1] über Hydrinden-Derivate brachten die Herstellung und Beschreibung von Substitutionsprodukten, die durch die Trennung von α- und β-Nitrohydrinden über das α- und β-Aminohydrinden zugänglich geworden waren. Es handelte sich hiebei um Ergebnisse rein experimenteller Art. Die Anwendung der Chinolin- und Chinaldinsynthese auf das α-Aminohydrinden, die zur Gewinnung des 7, 8-Trimethylen-chinolins und -chinaldins führte, ging dagegen von theoretischen Erwägungen aus, die unter anderem in einer Abhandlung von J. Lindner und M. Staufer[2] auseinandergesetzt wurden.

Nach den Arbeiten von Sd. Skraup und Mitarbeitern[3] sowie von W. Marckwald[4] sind von Aminonaphthalin oder Aminochinolin ausgehend nur trizyklische Basen mit angulärer Ringstellung zugänglich. Ist im Falle einer β-ständigen Aminogruppe die α-Stellung durch die Gegenwart einer Methylgruppe für den Ringschluß verrammelt, so geht die Chinolin- und Chinaldinbildung überhaupt nicht vonstatten, selbst wenn die β′-Stellung für die Anlagerung des dritten Ringes in linearer Anordnung frei wäre. Im Sinne der erwähnten theoretischen Überlegungen ist dies so auszulegen, daß zwei aromatische Ringe nur zwei Kohlenstoffatome mit Doppelbindung gemeinsam haben können. Es können aus diesem Grunde im rein aromatischen Naphthalin oder Chinolin die übrigen Doppelbindungen nur zwischen den α- und β-Atomen liegen und daher ein dritter aromatischer Ring auch nur an diesen Stellen angegliedert werden.

Lagert sich, was den Gegenstand einer folgenden Mitteilung

---

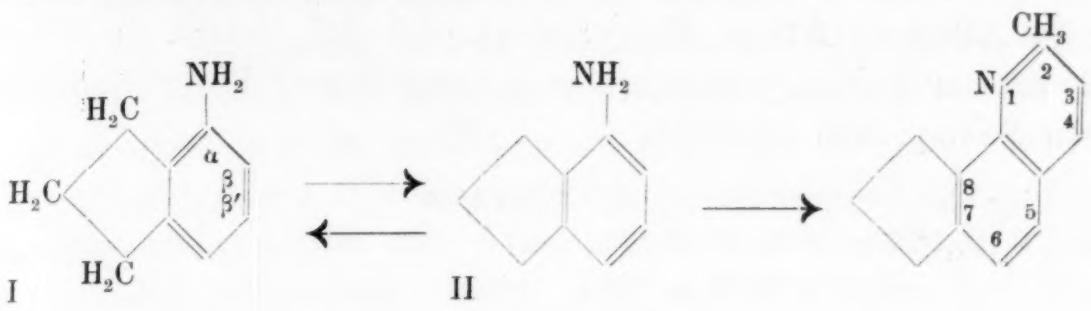
[1] II. Mitteilung von J. Lindner, Fr. Schmitt und B. Zaunbauer s. Mh. Chem. **72** (1939) 216 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **147** (1939) 292.

[2] Mh. Chem. **46** (1925) 231.

[3] Mh. Chem. **3** (1882) 570 und **4** (1883) 435.

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890) 1015; Liebigs Ann. Chem. **274** (1893) 331 und **279** (1894) 1.

bilden soll, bei der Anwendung der Chinolin- oder Chinaldinreaktion auf β-Aminohydrinden der dritte Ring linear, daher bei β und β′ an, so ist im Hydrinden die Lage der Doppelbindungen wie im Schema I anzunehmen. Geht man bei der Synthese nun vom α-Aminohydrinden aus, so ist der Ringanschluß von Anfang nur angulär bei α und β möglich; dies setzt aber zugleich das Auftreten einer Doppelbindung an dieser Stelle voraus. Im Hydrinden muß demnach, wenn diese Reaktion zustande kommt, die Anordnung I zwar bevorzugt, die Umlagerung in die tautomere Formel II aber möglich sein.



Unabhängig von den theoretischen Überlegungen war es natürlich auch an sich von Interesse, die vom α- und β-Aminohydrinden aus zugänglichen stellungsisomeren trizyklischen Trimethylen-chinolin- und chinaldinbasen kennen zu lernen und mit den homologen Tetramethylenverbindungen zu vergleichen, die von den Tetralylaminen ausgehend gewonnen worden waren.[5]

A. 7, 8-Trimethylen-chinolin (mit A. Berger).

Bei der Herstellung dieser Base wurde nach den Angaben von J. v. Braun und H. Gruber[6] über die Chinolinisierung von β-Aminotetralin vorgegangen. Auf 11 *g* α-Aminohydrinden wurden 24 *g* Glycerin, 22 *g* konz. Schwefelsäure und $5^1/_2$ *g* Nitrobenzol verwendet. Die Reaktion wurde in üblicher Art in einem Rundkolben mit Rückflußkühler zunächst durch vorsichtiges Erwärmen in Gang gebracht, dann ohne Wärmezufuhr ablaufen gelassen, schließlich durch mehrstündiges Erwärmen vervollständigt. Nach Verdünnung mit Wasser wurde mit Wasserdampf das überschüssige Nitrobenzol, nach Zusatz von überschüssiger starker Kalilauge darauf die Base übergetrieben. Letzterer nahm selbst bei Verwendung von überhitztem Dampf lange Zeit in Anspruch. Aus dem Destillat schied sich ein Teil des Chinolins in schönen

[5] Vgl. J. Lindner und B. Zaunbauer, Mh. Chem. **72** (1939) 213 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **147** (1939) 289.

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 1710.

Nadeln mit Seidenglanz ab, im übrigen wurde die angesammelte große Flüssigkeitsmenge nach Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft, alkalisch gemacht, und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Verflüchtigung des Äthers wurde die Base im Vakuum destilliert. Es ergaben sich beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe 1 *g* Vorlauf und fast 8 *g* Hauptfraktion im Bereich von 165 bis 168°, einer Ausbeute von nahe 60% der Theorie entsprechend.

Die freie Base $C_{12}H_{11}N$ trat, wie erwähnt, beim Ausscheiden aus dem Wasserdampfdestillat in Form schöner Nadeln auf. Sie ist in Alkohol, Äther, Petroläther, und dgl. leicht, in Wasser sehr schwer löslich, und zeigt nach sorgfältigem Umkristallisieren einen Schmp. von 51—53°.

18·052 *mg* Sbst.: CO_2 25·65 *n*/10, H_2O 11·95 *n*/10.
$C_{12}H_{11}N$. Ber. C 85·16, H 6·56.
Gef. „ 85·25, „ 6·67.

Das Chlorid, $C_{12}H_{11}N \cdot HCl$, ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol leicht löslich. Aus absolut alkoholischer Lösung konnte es beim Eindunsten im Exsiccator in Form von Nadeln erhalten werden, die sich gegen 210° schwärzen und keinen scharfen Schmp. erkennen lassen.

Das Bromid, $C_{12}H_{11}N \cdot HBr$, ist schwerer löslich. Es konnte nach Erwärmen der Base mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure beim Erkalten in Form eines weißen Kristallbreies erhalten werden und bildet ebenfalls Kristallnadeln. Beim Schmelzen verhält es sich dem Chlorid ähnlich,

Das Jodid, $C_{12}H_{11}N \cdot HJ$, kann aus der salzsauren Lösung der Base mit Jodkalilösung ausgefüllt werden und tritt in Form gelber Flocken, die aus feinen Nädelchen bestehen. Auch in Alkohol ist es schwerer löslich als die anderen Halogenide. Beim Erwärmen über 210° tritt Dunkelfärbung ein.

Das Pikrat tritt bei der Fällung, z. B. aus alkoholischer Lösung, als rein gelb gefärbter Niederschlag auf, der unter dem Mikroskop Blättchen erkennen läßt.

Es läßt sich aus Alkohol in der Hitze umkristallisieren und geht nach einer annähernden Löslichkeitsbestimmung in etwa 500 Teilen kalten und etwa 80 Teilen heißen Alkohols, andererseits in etwa 1100 Teilen kalten und 500 Teilen heißen Wassers in Lösung. Im Schmelzpunktbestimmungs-Apparat tritt bei etwa 207° Verfärbung, bei 211—212° Schmelzen ein.

B. 7, 8-Trimethylen-chinaldin (mit J. Sellner).

Die Synthese wurde in Anlehnung an ältere Arbeiten ähnlicher Art wie folgt durchgeführt: 13 *g* α-Aminohydrinden wurden durch Eindampfen mit Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt, mit der zweifachen Menge konzentrierter Salzsäure in eine starkwandige Flasche gebracht und mit 12 *g* Aldehyd versetzt. Nach zweistündigem Einwirken bei Zimmertemperatur wurde 3 Stunden im Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Porzellanschale umgefüllt und zur Vertreibung der größeren Menge des freien Chlorwasserstoffes auf dem Wasserbade eingeengt. Nach Abkühlung wurde die zähflüssige Masse mit Alkohol verflüssigt und bis zur annähernden Neutralisation starke Kalilauge, schließlich Soda im Überschuß zugefügt. Die anorganischen Salze wurden durch Filtrieren entfernt, der Alkohol abdestilliert, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und die Lösung mit Ätzkali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Base im Vakuum überdestilliert.

Das Übertreiben der Base aus dem alkalisch gemachten Reaktionsgemisch mit Wasserdampf gestaltet sich bei den höhermolekularen Chinaldinen wie auch bei den Chinolinen sehr zeitraubend. Die Wasserdampfdestillation kann nach dem obigen Vorgang vermieden werden.

Die nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufes im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 165—169° übergehende Hauptfraktion, das Chinaldin, erstarrte in der Vorlage und zeigte zunächst einen Schmp. von 70°. Es konnte aus Alkohol umkristallisiert werden. Eine auf einen Tonscherben aufgepreßte und samt dem Scherben auf 85° erwärmte Probe[7] zeigte schließlich einen Schmp. von 89°.

Die freie Base $C_{13}H_{13}N$, kristallisierte aus Alkohol über Schwefelsäure in Nadeln mit zerschlissenen Enden, oft sternförmig gruppiert. Sie ist löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, gut löslich auch in Alkohol, Essigäther, Petroläther, sehr wenig löslich in Wasser. Schmp. 89°.

16·902 *mg* Sbst.: CO_2 23·99 *n*/10, H_2O 12·16 *n*/10.

$C_{13}H_{13}N$. Ber. C 85·19, H 7·16.
Gef. „ 85·16, „ 7·25.

Das Chlorid, $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$, konnte durch Einengen der freien Base mit Salzsäure erhalten und aus Wasser umkristallisiert werden. Es trat in langen zerschlissenen Nadeln und Spießen auf. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist etwa 1:7·5, in heißem

[7] Vgl. J. Lindner, M. Djulgerowa und A. Mayr, Mh. Chem. **44** (1923) 337.

größer. Der Schmp. ist unscharf, es tritt bei 250° (?) Schwärzung ein.

Das Bromid $C_{13}H_{13}N \cdot HBr$ kann aus der Base mit Bromwasserstoffsäure unmittelbar erhalten und aus Wasser umkristallisiert werden. Es wurde als Kristallfilz, bestehend aus feinen Nadeln, erhalten. Die zerschlissene Form tritt gegenüber dem Chlorid zurück, bei starker Vergrößerung scheinen schräge Abschlußflächen aufzutreten. Die Löslichkeit in Wasser ist geringer als beim Chlorid. Schmp. unsicher, bei etwa 230° (?) Dunkelfärbung.

Das Jodid $C_{13}H_{13}N \cdot HJ$ ließ sich aus der Lösung des Chlorides durch Fällung mit Kaliumjodid erhalten. Die aus Wasser sich ausscheidenden Kristallnadeln sind ebenfalls etwas zerschlissen, doch scheinen schräge Abbruchflächen vorhanden zu sein. Die Löslichkeit in Wasser ist geringer als beim Chlorid. Beim Erwärmen tritt wie bei den vorangehenden Verbindungen Dunkelfärbung vor dem Schmelzen, und zwar bei etwa 240—250° ein.

Sämtliche Halogenide sind auch in Alkohol löslich.

Das Pikrat tritt beim Fällen der Base aus alkoholischer Lösung als Niederschlag von schöner gelber Färbung auf und bildet beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol lange Nadeln. Der Schmp. liegt bei 190—191°.

Hydrinden-Derivate. IV

5,6- und 6,7-Trimethylenchinolin

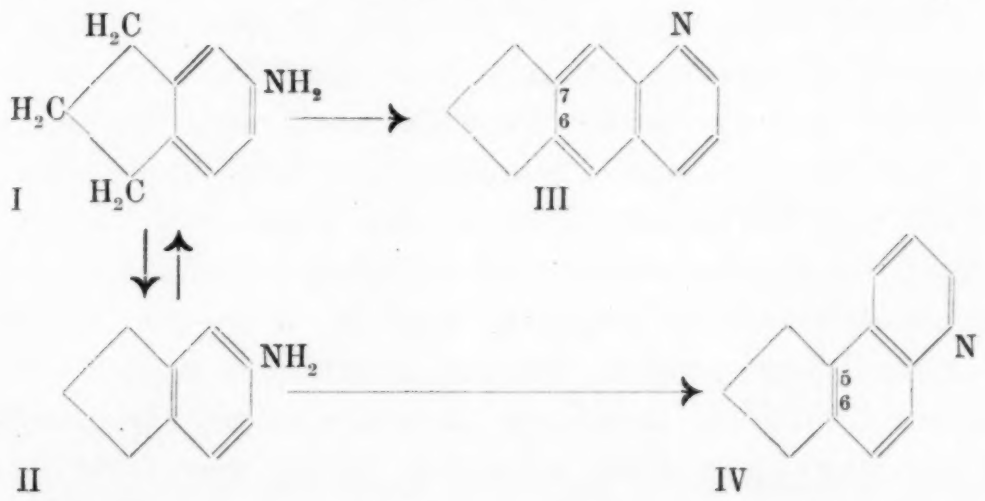
Von

J. Lindner, J. Sellner, E. Hofmann und J. Hager

Aus dem pharmaz.-chem. Institut der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 25. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 4. 1939)

Vom β-Aminohydrinden läßt sich formelmäßig das anguläre 5,6- und das lineare 6,7-Trimethylenchinolin ableiten. Im Zusammenhange mit den theoretischen Erwägungen, die in der II. Mitteilung[1] und eingehender in der vorangegangenen Arbeit von J. Lindner und M. Staufer[2] Erwähnung fanden, war eben die Untersuchung, in welchem Sinne die Chinolin- und Chinaldinreaktion beim β-Aminohydrinden verlaufen, in erster Linie in Aussicht genommen. Es sollte sich daraus gemäß den folgenden Formeln ein Schluß auf die Lage der Doppelbindungen im Benzolring des Hydrindens bzw. auf ihre stabilere Lage ergeben, je nachdem, ob die angulären oder die linearen Basen gebildet werden, oder zwar beide, aber in verschiedener Menge. Die theo-



retische Voraussetzung ließ den alleinigen oder überwiegenden Bestand des Hydrindens in der Form I erwarten, die in der vorangehenden III. Mitteilung gebrachte Darstellung von 7,8-Trimethylen-chinolin und -chinaldin aus α-Aminohydrinden läßt aber bereits erkennen, daß die Anlagerung des Pyridinringes in

[1] II. und III. Mitteilung s. Mh. Chem. **72** (1939) 216, 330, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **147** (1939) 292 u. **148** (1939) 28.— I. Mitteilung s. Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 435.

[2] Mh. Chem. **46** (1925) 231.

angulärer Stellung möglich ist, daher der Bestand des Hydrindens auch in der Form II möglich sein muß. In Übereinstimmung mit dem letzteren Ergebnis, aber auch in grundsätzlicher Übereinstimmung mit der theoretischen Auffassung, zeigt die vorliegende Untersuchung, daß die Chinolinsynthese beim β-Aminohydrinden zu einem kleinen Teil zwar auch die anguläre Base IV liefert, in weit überwiegender Menge jedoch die lineare Base III.

Die Anwendung der Skraupschen Reaktion führte in guter Ausbeute zu einem Produkt, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe in einem engen Temperaturbereiche überdestillierte, nach seinem sonstigen Verhalten aber nicht einheitlich erschien und das Vorhandensein der beiden isomeren Chinolinbasen voraussehen ließ. Aus dem öligen Destillat kristallisierte nach längerem Stehen ein Bestandteil aus, der durch Filtrieren, Abkühlen des Filtrates und nochmaliges Filtrieren abgesondert werden konnte und den überwiegenden Teil des Reaktionsproduktes ausmachte. Der Schmp. lag über 70° und ließ sich durch Abpressen auf Ton auf etwa 80° erhöhen. Es handelte sich nun darum, behufs Gewinnung der isomeren Verbindung das übriggebliebene Öl in seine Bestandteile zu zerlegen. Für die Auffindung eines Trennungsverfahrens lagen zwei Anhaltspunkte vor. J. v. Braun und H. Gruber[3] trennten die 5, 6- und 6, 7-Tetramethylen-chinoline im Wege der Pikrate durch Behandlung mit Alkohol, in dem sich das lineare 6, 7-Derivat schwerer löst als das anguläre. J. Lindner, M. Djulgerown und A. Mayr[4] konnten nach dem Vorgange von Braun und Gruber eine Trennung der homologen Chinaldine, 5, 6- und 6, 7-Tetramethylen-chinaldin, nicht erzielen, es ergab sich aber eine entsprechend verschiedene Löslichkeit bei den Halogenwasserstoffverbindungen, und im Wege der Jodide, mit Wasser als Lösungsmittel, konnten J. Lindner und M. Staufer[5] die beiden Chinaldine unschwer voneinander scheiden, wobei das Jodid der angulären Base schwerer löslich war. Die Salze des Tetramethylenchinolins ($C_{13}H_{13}N$) und jene des homologen Chinaldins ($C_{14}H_{15}N$) zeigen demnach in den Löslichkeitsverhältnissen wesentliche Unterschiede. Bei der Mischung der ebenfalls homologen Trimethylen-chinoline ($C_{12}H_{11}N$) zeigte es sich, daß der Abgang einer Gruppe — CH_2 — im aliphatischen Ring gegenüber dem Auftreten der Methylgruppe im Pyridinring von geringer

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 1710.
[4] Mh. Chem. **44** (1923) 337.
[5] Mh. Chem. **46** (1925) 231.

Bedeutung ist. Hier versagte die Trennung im Wege der Jodide, dagegen konnte das Ziel durch wiederholtes Ausziehen der Pikrate mit Alkohol erreicht werden. Ungelöst blieb ein Pikrat mit dem hohen Schmp. von 270°. Die daraus hervorgehende Base schmolz bei 80° und war mit dem aus dem Destillat ausgeschiedenen Bestandteil identisch.

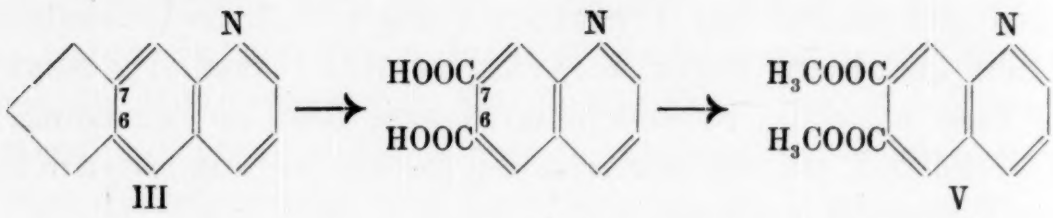
Aus den alkoholischen Auszügen wurde ein Pikrat mit dem Schmp. 190—191° und aus letzterem in geringer Ausbeute eine Base vom Schmp. 43—44·5° gewonnen. Die unten besprochene Konstitutionsermittlung ergab, daß der höher schmelzenden Verbindung die lineare Ringstellung nach Formel III zukommt. Im ganzen wurden bei der Trennung, bezogen auf die Gesamtmenge an Reinprodukten, gegen 95% lineare (III) und 5% anguläre (IV) Base erhalten, neben einem kleinen Rest an Mischung, der das Verhältnis um ein Geringes zugunsten der angulären Komponente verschieben würde.

Rechnet man die von J. v. Braun und H. Gruber angegebenen Ausbeuten ebenfalls auf die Gesamtmenge an Reinprodukten um, so gelangt man zur folgenden vergleichenden Zusammenstellung.

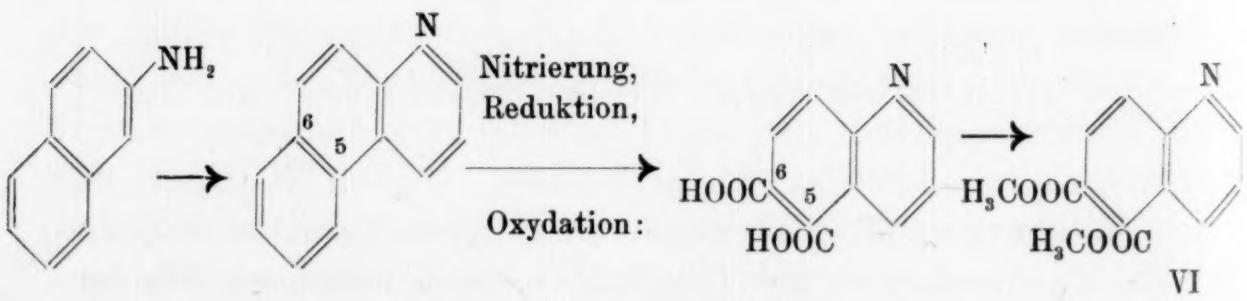
		Tetramethylenchinolin		Trimethylenchinolin	
		linear	angulär	linear	angulär
Freie Basen	Ungefähre Ausbeute	65%	35%	> 90%	< 10%
	Schmp.	71—72°	158°	79—80·5°	43—44·5°
Pikrate	Schmp.	269·5°	207°	~ 270°	190—191°
	Löslichk. in C_2H_5OH	sehr schwer	(leichter)	sehr schwer	(leichter)

Als etwas auffällig könnte die umgekehrte Lage der Schmelzpunkte bei den Tetra- und Trimethylen-Basen bezeichnet werden. Von grundsätzlicher Bedeutung ist, daß die Bildung der linearen Chinolinbase beim Hydrinden, der Kombination eines Benzolringes mit einem Cyclopentan- oder Cyclopenten-Ringe, gegenüber dem Tetralin mit dem Cyclohexan- oder Cyclohexen-Ringe bedeutend bevorzugt ist.

Zur Entscheidung der Frage, welche Konstitution der höher und welche der tiefer schmelzenden Base zuzuschreiben sei, konnte nur die erstere herangezogen werden, da nur diese für eine Untersuchung in entsprechender Menge zur Verfügung stand. Diese Trimethylenverbindung wurde durch oxydativen Abbau in die Dicarbonsäure übergeführt, die sich indessen für einen zuverläßlichen Vergleich im Wege der Schmelzpunktbestimmung als ungeeignet erwies und für diesen Zweck daher in den Dimethylester (V) übergeführt wurde. Die Reaktionsfolge ist, dem Endergebnis nach:



Als Vergleichssubstanz mußte, da die Oxydation des Trimethylenchinolins aus β-Aminohydrinden (III oder IV) entweder die 5, 6- oder die 6, 7-Chinolindicarbonsäure liefern konnte, eine dieser beiden Verbindungen hergestellt werden. Auf eindeutigem und schon beschrittenem Wege ist die 5, 6-Dicarbonsäure durch oxydativen Abbau des 5, 6-Benzochinolins (β-Naphthochinolins) zugänglich, für welches die anguläre Anordnung der drei Ringe als feststehend gelten kann. Um die Oxydation am äußeren Benzolringe des Benzochinolins angreifen zu lassen, war dieses über das Dinitro- in das Diaminoderivat überzuführen, ein Vorgang, der bereits von H. HEPNER[6] beschritten worden war. Die Stellung der Carboxylgruppen in dieser Säure geht aus der Art der Herstellung klar hervor.



Der Dimethylester V der Säure aus dem Trimethylenchinolin (III) erreichte nach sorgfältiger Reinigung einen Schmp. von 104·5°, während der ebenfalls sorgfältig gereinigte Ester VI

[6] Mh. Chem. **27** (1906) 1045.

aus 5, 6-Benzochinolin bei 119° Sinterung zeigte und bei 120 bis 121° schmolz. Eine Mischung aus zwei Teilen des tiefer und einem Teil des höher schmelzenden Esters sinterte bei 83° und schmolz zwischen 84 bis 86·5°.

Der Ester VI der 5, 6-Chinolindicarbonsäure war demnach mit dem Ester der Dicarbonsäure aus dem Trimethylenchinolin jedenfalls nicht identisch, es mußte demnach in der letzteren Verbindung der Ester der 6, 7-Dicarbonsäure (V) und im Ausgangskörper das lineare 6, 7-Trimethylenchinolin nach Formel III vorliegen.

Experimenteller Teil.

A. Herstellung, Trennung und Eigenschaften der Chinolinbasen (mit J. Sellner).

Die Untersuchung ging von Hydrinden aus, das nach den näheren Angaben der I. und II. Mitteilung über Hydrindenderivate auf α- und β-Aminohydrinden verarbeitet wurde. Letzteres wurde auf Grund einer Vorprobe in der folgenden, im wesentlichen so üblichen Art der Skraupschen Chinolinreaktion unterworfen.

Auf 85 *g* von reinem β-Aminohydrinden wurden verwendet: 189 *g* Glycerin, 45 *g* Nitrobenzol und 170 *g* konzentrierte Schwefelsäure. Um aber einem zu heftigen Verlauf der Reaktion vorzubeugen, wurden die Ausgangsstoffe zu je einem Drittel gemischt und im Rundkolben mit Kühler vorsichtig bis zur Einwirkung erwärmt. Nach Ablauf der stürmischen Reaktion wurden die drei Mischungen vereinigt und einige Stunden auf dem Sandbade erhitzt. Nach Übersättigung mit Lauge wurde das restliche Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, die Wasserdampfdestillation der gebildeten Basen erwies sich dagegen als zu zeitraubend. Die zähflüssige, dunkle, von der Lauge abgeschiedene Masse wurde mit Xylol aufgenommen, wobei verharzte Nebenprodukte ungelöst blieben und nochmals mit Xylol ausgekocht wurden. Die Lauge wurde mit Xylol ausgeschüttelt, die Lösungen vereinigt, getrocknet und das Xylol abdestilliert. Der Rückstand ging im Vakuum bei ungefähr 11 *mm* Druck im Bereich von etwa 161 bis etwas über 170° über, zum größten Teil farblos, zum Schlusse gelb. Die Ausbeute betrug 64·5 *g* oder 60 % der berechneten Menge.

Das Destillat erstarrte beim Stehen scheinbar, bildete aber in Wahrheit ein mit Öl durchtränktes Kristallgefüge, aus dem

der feste Anteil durch Absaugen und Abpressen in einem Glasfilter abgeschieden werden konnte. Durch Abkühlen des Filtrates und Absaugen in einer von außen mit Eis gekühlten Filternutsche konnte der größere Teil des Basengemisches in fester Form erhalten werden und es blieb ein Rest von 8·6 *g* öligem Produkt übrig.

Die ursprüngliche, durchtränkte Kristallmasse verflüssigte sich bei 55—57° vollständig, der durch Absaugen erhaltene feste Anteil bei 73—74°, eine auf Ton unter Erwärmen abgepreßte Probe schmolz erst bei 79·5—80·5° und zeigte damit schon den Schmp. der einen einheitlichen Base. Der ölige Rest mußte neben einem Anteil dieser hochschmelzenden Base einen ungefähr gleich flüchtigen Bestandteil enthalten, es war daher das Vorhandensein der zweiten isomeren Chinolinbase anzunehmen. Es handelte sich um einen Weg, die Isomeren voneinander zu trennen und auch die zweite Base einheitlich zu gewinnen.

Die übereinstimmend gebauten Tetramethylenchinaldine konnten von J. Lindner und M. Staufer[7] in einfacher Weise und hinreichend quantitativ im Wege der Jodide getrennt werden. Zur Erprobung dieses Vorganges wurde beim Vorversnch $^1/_4$ *g* des halberstarrten Basengemisches in Salzsäure gelöst und in kleinen Teilen stufenweise mit Kaliumjodid gefällt, Die aus der ersten Fällung und die aus der Mutterlauge frei gemachte Base stimmten beide weitgehend mit der ursprünglichen Mischung überein, beide zusammen gaben bei der Wiedervereinigung keine Schmelzpunkterniedrigung. Es mußte daher der umständlichere Weg über die Pikrate versucht werden, der J. v. Braun und H. Gruber[8] bei der Trennung der Tetramethylenchinoline zum Ziel geführt hat.

Vorproben mit der vorhandenen festen Base und dem öligen Produkt zeigten, daß die erstere ein hochschmelzendes Pikrat gibt, das rein bei 270° schmilzt. Aus dem Pikrat des Öles ließ sich beim Umkristallisieren ein in Alkohol sehr schwer löslicher Anteil absondern, der mit dem vorerwähnten Pikrat identisch war, während aus den Mutterlaugen ein leichter lösliches Pikrat mit dem Schmp. 190° gewonnen wurde. Die Möglichkeit der Trennung war damit erwiesen.

Das flüssige Basengemisch wurde aus Alkohol mit Pikrinsäure gefällt. Das Pikrat wurde zuerst mit größeren (200 cm^3), dann mit kleineren Mengen von Alkohol immer von neuem ausgekocht und stets heiß filtriert. Von Stufe zu Stufe wurde der Schmp. des ungelösten und der Schmp. des aus der Lösung auskristallisierenden Pikrates verfolgt. In sechzehn Gängen wurden

[7] Mh. Chem. **46** (1925) 231.

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 1710.

insgesamt 1·4 Liter Alkohol aufgewendet. Der Schmp. des ungelösten Anteiles stieg bald über 200° und schließlich bis fast 270° an. Aus den Lösungen schieden sich bei den ersten Auszügen Pikrate vom Schmp. 170°, 180° und 180—190° ab, die aber nach einmaligem Umkristallisieren bei 190° schmolzen. Der Schmp. bei den folgenden Auszügen war und blieb dann sehr gleichmäßig bei 190°, um schließlich plötzlich auf 260° anzusteigen. Damit war die vollständige Erschöpfung des tiefer schmelzenden Pikrats in der Mischung angezeigt.

Durch Zersetzen mit Kalilauge, Aufnehmen mit Äther und Verflüchtigung des letzteren wurden die Basen zurückgewonnen. Es lagen schließlich vor: an höher schmelzender Base, teils unmittelbar aus dem Vakuumdestillat auskristallisiert, teils aus dem hochschmelzenden Pikrat gewonnen, 58 *g*; an leicht schmelzender Base aus dem leichter löslichen Pikrat 3 *g*, dem Verhältnis 95:5 entsprechend. Die vollständige Reinigung beider Basen ergab Mutterlaugenrückstände, die eine geringe Verschiebung des Ausbeuteverhältnisses zugunsten der letzteren Base bedingen.

Eigenschaften der Basen und Salze.

Base III, 6, 7-Trimethylen-chinolin, in überwiegender Menge auftretend, ist in freiem Zustande in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol und Äther sehr leicht löslich und aus solchen Lösungsmitteln schwer kristallisiert zu erhalten. Gut eignet sich zum Umkristallisieren Petroläther. Die Kristalle bilden gut ausgebildete kleine Platten, häufig verwachsen und einander durchsetzend. Schmp. 79·5—81°.

17·307 *mg* Sbst.: CO_2 24·59 *n*/10, H_2O 11·37 *n*/10.
$C_{12}H_{11}N$. Ber. C 85·16, H 6·56.
Gef. „ 85·25, „ 6·62.

Chlorid der Base III, $C_{12}H_{11}N \cdot HCl$, in Wasser sehr leicht löslich und daraus schwer kristallisiert zu erhalten. Aus Alkohol scheidet es sich in farblosen, unregelmäßig ausgebildeten Kristallen, oft in Bündeln und rosettenförmigen Gebilden aus.

Bromid, kristallisiert ebenfalls aus alkoholischer Lösung erhalten, zeigte freie Nadeln oder aus solchen aufgebaute Kristallaggregate.

Jodid, aus salzsaurer Lösung mit Kaliumjodid fällbar und aus Wasser leicht kristallisiert zu erhalten, bildet einen chrom-

gelben Niederschlag, der bei mikroskopischer Betrachtung feine Nadeln erkennen läßt. Bei längerem Stehen an der Luft beginnen sich die Kristalle rot zu färben.

Schmelzpunktbestimmungen führten bei den Hydrohalogeniden zu keinen befriedigenden scharfen Werten.

Das Pikrat der Base III ist, wie man aus dem Trennungsvorgang ersieht, durch seine Schwerlöslichkeit gekennzeichnet. Die Löslichkeit in Alkohol liegt bei 1:2500. Die Kristalle bestehen bei mikroskopischer Betrachtung aus feinen Nadeln, die bei starker Vergrößerung an den Enden nach beiden Seiten abgeschrägt erscheinen. Sie schmelzen erst bei einer Temperatur von 269—271° unter beginnender Zersetzung.

Base IV, 5,6-Trimethylen-chinolin, bei der Chinolinsynthese in geringer Menge auftretend, blieb, nach der Zersetzung des Pikrates mit Äther aufgenommen, nach dem Abdestillieren des letzteren zunächst als braunes Öl zurück. Im Vakuum destilliert ging dieses unter 11 *mm* Druck bei 162—163° farblos über und erstarrte zu einer bei 30—31° schmelzenden Masse. Die Base ist in Alkohol, Äther und dgl. ebenfalls sehr leicht löslich und konnte selbst aus dem sonst am besten geeigneten Petroläther nicht umkristallisiert werden. Sie blieb beim Verdunsten der Lösung ohne Scheidung in Kristalle und Mutterlauge als Öl zurück und erstarrte nach Abgabe des festgehaltenen Lösungsmittels einheitlich. Die Reinigung gelang über das Bromid. Aus letzterem zurückgewonnen schmolz die freie Base bei 43—44·5°. Charakteristische Kristallformen konnten aus den vorangehend erwähnten Gründen nicht beobachtet werden.

16·203 *mg* Sbst.: CO_2 22·93 *n*/10, H_2O 10·57 *n*/10.
$C_{12}H_{11}N$. Ber. C 85·16, H 6·56.
Gef. „ 84·91, „ 6·58.

Das Chlorid und Bromid der Base IV, $C_{12}H_{11}N \cdot HCl$ und $C_{12}H_{11}N \cdot HBr$, sind in Wasser sehr leicht löslich und aus diesem nicht oder schwer kristallisiert zu erhalten. Aus Alkohol kristallisiert das Bromid unschwer und auch beim Chlorid führten die Versuche zum Erfolg. Beide Verbindungen treten in Nadeln auf und sind möglicherweise isomorph. Bei starker Vergrößerung zeigten die Bromkristalle deutliche Längsrisse, der Querschnitt scheint ein Sechseck (?) darzustellen.

Das Jodid $C_{12}H_{11}N \cdot HJ$ konnte, wie bei den übrigen Basen ähnlicher Art, durch Fällen der salzsauren Lösung mit Kalium-

jodid als gelber Niederschlag erhalten werden, der sich bei längerem Stehen zu verfärben beginnt. In der Wärme ist es sowohl in Wasser als auch im Alkohol unschwer löslich. Unter dem Mikroskop sind feine Nadeln mit wetzsteinförmigen Enden zu erkennen.

Das Pikrat der Base IV wurde aus Alkohol in Form feiner, aber unmittelbar erkennbarer Kristallnadeln erhalten, ähnlich dem Pikrat von III, aber grobkristallinischer und anscheinend an den Enden nicht abgeschrägt, sondern senkrecht abgeschnitten. In Alkohol ist das Pikrat von IV bedeutend leichter löslich, etwa im Verhältnis 1:550 in der Kälte. Der Schmp. liegt glatt bei 190—191°.

B. Abbau der höher schmelzenden Base, 6, 7-Chinolindicarbonsäure (mit J. Sellner u. J. Hager).

Der oxydative Abbau des Trymethylenchinolins zur Dicarbonsäure wurde mit Permanganat in alkalischer Lösung vorgenommen. Für die Durchführung konnten einige Anhaltspunkte in der Oxydation des Diamino-5, 6-Benzochinolins zur 5, 6-Chinolindicarbonsäure durch H. Hepner[9] gefunden werden. Der Vorgang mußte wegen der mangelhaften Ausbeuten und wegen der Schwierigkeit, zu einwandfreien reinen Vergleichssubstanzen zu gelangen, mehrmals wiederholt und auf die Verarbeitung der höher schmelzenden, in hinreichender Menge vorhandenen Base beschränkt werden. Dies umsomehr, weil von einer unbedingt einheitlichen, sorgfältigst gereinigten Base ausgegangen werden mußte.

5 *g* Trimethylenchinolin wurden in einem großen Rundkolben in 1 *l* Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure gelöst and dann unter Rühren durch Zutropfen von Kalilauge in feiner Verteilung ausgeschieden. Das Permanganat wurde fein verrieben in der berechneten Menge (8 Atome Sauerstoff auf 1 Mol) nach und nach zugesetzt, wobei stets Entfärbung abgewartet wurde. Die Reaktion nahm bei mäßiger Erwärmung (40°) mehrere Stunden in Anspruch. Nach längerem Erwärmen wurde der Braunstein abfiltriert und mit Pottaschelösung ausgekocht. Die Lösungen wurden vereinigt, stark eingeengt, mit Schwefelsäure neutralisiert und zur Abscheidung des Kaliumsulfats mit Alkohol versetzt. Nach dem Filtrieren wurde

[9] Mh. Chem. **27** (1906) 1045.

der Alkohol wieder abdestilliert. Ein Versuch, die braune Flüssigkeit mit Kohle zu entfärben, blieb erfolglos. Die Lösung wurde zur Überführung allfälliger freier Schwefelsäure in Salz mit Natriumchlorid versetzt, mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade vollständig eingedampft. Die Dicarbonsäure ging hiebei offenbar unter Verdrängung von Salzsäure in das Natriumsalz über. Der Rückstand war in Wasser löslich und setzte die schwer lösliche Säure erst bei vorsichtigem neuerlichen Zusatz von Salzsäure ab.

Das so gewonnene Rohprodukt war dunkel gefärbt. Es wurde mit Salpetersäure (1:2 verdünnt) gelöst und erwärmt, wobei die dunkelbraune Farbe bereits in rot überging. Durch vorsichtigen Zusatz einer 4%igen Permanganatlösung in der Wärme wurde fast vollständige Entfärbung erzielt. Das gelöste Mangan wurde mit Sodalösung gefällt, filtriert und die Lösung eingeengt. Durch Neutralisieren und vorsichtigen weiteren Zusatz von Salpetersäure konnte ein Teil der Dicarbonsäure unmittelbar ausgefällt werden. Die Flüssigkeit wurde, als Salpetersäure keine weitere Fällung hervorrief, abfiltriert und auf dem Wasserbad eingedampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser blieb ein weiterer Teil von Dicarbonsäure ungelöst. Im ganzen wurden 0·6*g* der Verbindung gewonnen. Aus der Lösung konnte noch ein Rest in Form von Bleisalz ausgefällt werden, aus dem eine kleine Menge sehr reiner Säure gewonnen wurde.

Die letztere Feststellung wies auf einen anderen Vorgang zur Isolierung reiner Dicarbonsäure hin, der sich tatsächlich als zweckmäßiger herausstellte. Die Ausgangsbase wurde zur Vermeidung von Schwefelsäure mit Salpetersäure in Lösung gebracht. Es war dabei mäßige Erwärmung erforderlich und beim Zusatz der Lauge war darauf zu achten, daß nicht infolge zu hoher Temperatur die feine Verteilung der Base verloren ging. Nach Durchführung der Oxydation mit Permanganat und Entfernung des Braunsteins wurde die eingeengte Lösung mit Salpetersäure neutralisiert und mit Bleinitrat versetzt. Der Niederschlag, der die Dicarbonsäure als Bleisalz enthalten mußte, wurde abfiltriert, gewaschen, in verdünnter Salzsäure aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff umgesetzt.

Die nach Abtrennung des Bleisulfides erhaltene schwach gefärbte Lösung mußte die Chinolindicarbonsäure nunmehr als Hydrochlorid enthalten. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterblieb ein in der Kälte erstarrender Rückstand, der in

Wasser größtenteils in Lösung ging und nur wenig amorphe Substanz hinterließ. Aus letzterer konnte trotz sorgfältiger, im ganzen sich umständlich gestaltender Aufarbeitung keine merkliche Menge Dicarbonsäure gewonnen werden. Aus der Lösung ließ sich die Dicarbonsäure zum Teil ausfällen, indem verdünntes Ammoniak aus einer Bürette zugetropft wurde, bis keine weitere Fällung mehr eintrat. Der größere Teil schied sich, kristallinisch wie der erstere, erst beim Einengen auf dem Wasserbade allmählich an der Oberfläche ab. Die Ausbeute aus 5 *g* Base betrug ungefähr 0·5 *g*.

Die geringen Ausbeuten dürften hauptsächlich auf eine Einhüllung der feinverteilten Base durch Braunstein bei der Oxydation zurückzuführen sein, wie auch tatsächlich beim Auskochen des Braunsteins unverändertes Ausgangsmaterial zum Vorschein kam. Andererseits konnte auch die Gegenwart von Oxalsäure unter den Oxydationsprodukten festgestellt werden, woraus ein vollständiger Abbau eines Teiles der Substanz hervorgeht.

Die 6, 7-Chinolindicarbonsäure ist in organischen Lösungsmitteln, aber auch in Wasser schwer löslich. Zum Umkristallisieren wurde das letztere verwendet. Die Substanz mußte zur Überführung in Lösung mit viel Wasser gekocht werden, beim Auskristallisieren machte sich dagegen, wie auch schon oben, eine gewisse Trägheit bemerkbar. Aus der filtrierten, eingeengten, abgekühlten Lösung schied sich die Substanz in verästelten, federnförmigen, ährenförmigen und sternförmigen Gebilden ab.

Die Schmelzpunktbeobachtungen zeigten große Schwankungen, die Säure schmolz teils bei 250°, teils gegen 240°. Bei 230° oder etwas darüber setzt anscheinend eine Zersetzung ein. Auch bereitete die Herstellung einer vollkommen einheitlichen, rückstandfreien Analysensubstanz, teils vielleicht wegen der amphoteren Natur, Schwierigkeit. Das Vorliegen der gesuchten Verbindung kann jedoch nicht bezweifelt werden, und wird durch die Analyse des Dimethylesters (s. u.) einwandfrei bewiesen.

17·872 *mg* Sbst.: CO_2 18·05 *n*/10, H_2O 6·33 *n*/10.
$C_{11}H_7NO_4$. Ber. C 60·81, H 3·25.
Gef. „ 60·60, „ (3·57).

C. Herstellung von 5,6-Chinolindicarbonsäure (mit E. Hofmann).

Zur Gewinnung dieser Säure als Vergleichssubstanz stand der bereits von H. Hepner a. a. O. beschriebene, in der Einleitung erwähnte Weg über das 5,6-Benzochinolin offen.

β-Naphthylamin wurde nach dem SKRAUPschen Verfahren, mit Nitrobenzol als Oxydationsmittel, auf das Benzochinolin verarbeitet. Dieses wurde nach HEPNER nitriert, wobei eine Mischung von Mono- und Dinitroprodukt entstand. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol und aus konzentrierter Salzsäure wurden 40 *g* reines Dinitro-benzochinolin vom Schmp. 246—249° abgetrennt und der Reduktion zum Diamin unterworfen. Als Reduktionsmittel diente, wieder nach HEPNER, Zinnchlorür. Das auftretende Zinndoppelsalz wurde durch Wasserzusatz gelöst, mit Tierkohle behandelt, schließlich mit Natronlauge zersetzt. Der Schmp. des Diamins lag zunächst bei den verschiedenen Fraktionen zwischen 220 und 248°, während HEPNER 249° angibt. Dieser hohe Schmp. legte nahe, zur Gewinnung einer einwandfreien Reinsubstanz abweichend von HEPNER eine Sublimation vorzunehmen.

Als Vorrichtung bewährte sich ein weites Glasrohr, das waagrecht durch einen Blechkasten als Wärmebad geführt war und in dem je 2·5 *g* der Substanz in dünner Schicht verteilt wurden. Durch dieses Rohr führte, mit Gummistopfen eingedichtet, ein engeres von innen durch einen Luftstrom gekühltes Rohr, an dem sich die Substanz absetzte. Der Zwischenraum wurde unter Durchleitung eines schwachen Kohlensäurestromes mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Die Temperatur im Sublimationsraum war auf etwa 180—195° eingestellt. Das Diamin wurde so in Form kleiner, sehr gut ausgebildeter Kristalle erhalten. Reinprodukt ungefähr 11 *g*.

Die Oxydation wurde nach Vorproben mit Chromsäure und Permanganat in der Hauptsache mit letzterem durchgeführt, wieder in Anlehnung an HEPNER und ähnlich dem Vorgang beim Trymethylenchinolin. Die Ausbeute an Dicarbonsäure war etwas besser als bei letzterem. Zu dem in Wasser fein verteilten Diamin wurde unter Rühren Permanganat in 4%iger Lösung allmählich zugefügt. Auf ein Mol wurden 10 Atome Sauerstoff berechnet, die letzten Teile von Permanganat wurden jedoch sehr langsam entfärbt. Die Aufarbeitung erfolgte ähnlich wie oben, doch wurde die Dicarbonsäure nach der Entfernung des Braunsteins aus essigsaurer Lösung mit Bleiacetat gefällt. Die aus dem Bleisalz gewonnene Rohsäure war dunkel gefärbt, die Reinigung, insbesondere auch das Entfärben von Lösungen mit Kohle, stieß auf Schwierigkeiten. Am besten bewährte sich die Behandlung der salpetersauren Lösung mit kleinen Mengen Permanganat zur Zerstörung der Begleitsubstanzen.

Als Reinprodukt lag schließlich eine Säure mit dem Schmp. von 220°, in einer aus Wasser umkristallisierten Probe mit 228° vor, im übrigen der Beschreibung nach H. HEPNER entsprechend, der aber Sinterung bei 233° und Schmelzen bei 238° bis 241° angibt.

3·916 *mg* Sbst.: CO_2 8·085 *mg*, H_2O 1·304 *mg* (nach PREGL).
$C_{11}H_7NO_4 \cdot H_2O$. Ber. C 56·15, H 3·86.
Gef. „ 56·31, „ 3·73.

D. Dimethylester der 5,6- und 6,7-Chinolin-dicarbonsäure (mit E. HOFMANN und J. HAGER).

Die Schwierigkeiten, die sich einer vollkommenen Reinigung der nur in geringer Menge gewonnenen Dicarbonsäuren entgegenstellten und die Unsicherheit der Schmelzpunktbestimmungen, zumal mit Rücksicht auf die beginnende Zersetzung, ließen einen zuverlässigen Vergleich der freien Säuren nicht zu, obzwar die tiefer schmelzende 5, 6-Säure bei Verreibung mit einem halben Teil der Säure aus Trimethylen-chinolin eine Erniedrigung des Schmp. um einige Grade erkennen ließ. Die Überführung in die Dimethylester sollte nicht nur zu tiefer und unzersetzt schmelzenden Substanzen führen, sondern zugleich zu leichter löslichen, die eine vollkommene Reinigung durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln erlaubten.

Die Veresterung wurde nach der zuverlässigen Methode mit Diazomethan vorgenommen, im wesentlichen nach der Anleitung von L. GATTERMANN und H. WIELAND. Zur Herstellung der alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd und Hydrazin wurde anstatt des letzteren ohne Nachteil Hydrazinsulfat mit einer entsprechend größeren Menge des Ätzkalis verwendet. Zu beachten ist, daß das Hydrazinsulfat vor dem Zufügen des Chloroforms vollständig umgesetzt sein soll. Das Diazomethan wurde in ein Kölbchen oder in zwei hintereinander geschaltete Kölbchen geleitet, in denen die fein zerriebene Dicarbonsäure mit Äther überschichtet enthalten war. Die Veresterung und die damit verbundene Auflösung ging trotz überschüssigem Diazomethan langsam vor sich. Der Bodenkörper, meist 0·2—0·3 *g*, war nach ein- oder zweitägiger Einwirkung meist noch nicht ganz verschwunden. Der Vorgang konnte durch Abgießen, inniges Verreiben des festen Anteiles mit Äther und Wiedervereinigung mit der Diazomethanlösung beschleunigt werden.

Die Dimethylester, die zunächst in der ätherischen Lösung vorlagen, sind im Gegensatz zur freien Säure in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol u. dgl. sehr leicht löslich, weniger in Petroläther. Das Umkristallisieren ist außerdem noch durch die Neigung erschwert, an der Gefäßwand emporzukriechen. Für den Reinigungsvorgang erwiesen sich zwei Beobachtungen als wertvoll. Wird der nach dem Abdestillieren des Äthers und überschüssigen Diazomethans hinterbleibende färbige Rückstand mit wenig Chloroform gelöst und mit einer mehrfachen Menge von Petroläther versetzt, so scheidet sich der braune Körper vor dem Ester ab und die Lösung kann nach dem Klären fast farblos abgegossen werden. Verdunstet man nun das Lösungsmittel und kristallisiert aus Aceton um, so gelangt man allmählich zu einer völlig farblosen Substanz, indem der färbige Körper nunmehr in der Mutterlauge bleibt.

Beim Umkristallisieren wurde dem nachteiligen Ausscheiden der Substanz an der Gefäßwand begegnet, indem die Lösung in einem Rundkölbchen mit weitem Hals untergebracht wurde. In dieses wurde mit Korkstopfen ein weites, bis nahe an die Oberfläche reichendes Rohr eingesetzt, durch das ein engeres Rohr ebenfalls bis zur Oberfläche führte. Durch Durchleiten eines getrockneten Wasserstoffstromes durch das enge Rohr wurde Verflüchtigung des Lösungsmittels (meist Aceton) an der Oberfläche bewirkt, die Verdunstung an der Gefäßwand dagegen vermieden und dadurch die Kristallbildung in der Flüssigkeit selbst herbeigeführt.

Der Dimethylester der aus Trimethylen-chinolin gewonnenen Chinolin-dicarbonsäure $C_9H_5N(COOCH_3)_2$ wurde aus Aceton in Form gut ausgebildeter Blättchen erhalten. Der Schmp. lag nach sorgfältigster Reinigung scharf bei 104—104·5°.

a) 1·148 *mg* Sbst.: CO_2 2·428 *n*/10, H_2O 1·031 *n*/10. — *b)* 1·170 *mg* Sbst.: CO_2 2·476 *n*/20, H_2O 1·051 *n*/20. — *c)* 5·108 *mg* Sbst.: N_2 0·268 cm^3 (17·5°, 723 *mm*).

$C_{13}H_{11}NO_4$. Ber.: C 63·65, H 4·52, N 5·71.
Gef.: *a)* „ 63·45, „ 4·53.
b) „ 63·49, „ 4·53.
c) „ 5·87.

Der Dimethylester der 5, 6-Chinolin-dicarbonsäure aus 5, 6-Benzochinolin $C_9H_5N(COOCH_3)_2$ wurde aus Aceton in Gestalt feiner, zu Gruppen zusammengelagerter Blättchen erhalten. Der nach wiederholtem Umkristallisieren erreichte Schmp. lag

zwischen 120 und 121°, bei 119° machte sich schwache Sinterung bemerkbar.

a) 0·892 *mg* Sbst.: CO_2 1·898 *n*/20 H_2O, 0·821 *n*/10. — *b)* 1·072 *mg* Sbst.: CO_2 2·275 *n*/20, H_2O 0·970 *n*/20. — *c)* 5·445 *mg* Sbst.: N_2 0·280 *cm*³, (21°, 724·5 *mm*).

$C_{13}H_{21}NO_4$. Ber.: C 63·65, H 4·52, N 5·71.

Gef.: *a)* „ 63·83, „ 4·64.

b) „ 63·66, „ 4·56.

c) „ 5·70.

Zur Bestimmung des Mischschmp. wurden 2 *mg* des Esters mit dem Schmp. von 104—104·5° innig verrieben mit 1 *mg* des höher schmelzenden Esters von 120—121°. Die Schmelzpunktbestimmungen zeigten bei dieser Mischung: bei 83° beginnende Sinterung, Schmelzen bei 84—86°, in einem zweiten Falle Sinterung bei 83°, Schmelzen bei 84—86·5°.

Zur Isolierungsmethodik der Elemiharzsäuren

Von

M. Mladenović

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Zagreb
Vorstand Prof. Dr. G. Flumiani

(Eingegangen am 14. 3. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 4. 1939)

In einer vor kurzer Zeit veröffentlichten Arbeit berichten K. H. Bauer und H. Moll[1] über eine neue Methode der Isolierung von verschiedenen Harzsäuren. Die Methodik, die zuerst bei der Isolierung der Oleanolsäure aus der Mistel[2] angewendet wurde, beruht auf der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf die absolut ätherische Lösung des Harzes. Dabei scheiden sich die Harzsäuren als in absolutem Äther unlösliche Ammoniumsalze ab. Unter anderen Harzen (Olibanum, Dammar) wurde die Methodik auch auf das *Elemiharz* angewendet und dabei festgestellt, daß daraus auf diese Weise keine Säuren abgeschieden werden, daß aber die schon einmal auf anderem Wege isolierte α-Elemolsäure in absolutem Äther gelöst mit trockenem Ammoniak gefällt wird. Bauer und Moll nehmen an, daß in diesem Harze die Säure in einer solchen Form vorhanden ist, die unter diesen Bedingungen nicht gefällt wird, oder daß Begleitstoffe diese Fällung verhindern.

Da sich die Isolierungsmethodik von Bauer und Moll nach ihren Angaben bei dem Elemiharz nicht anwenden läßt, so habe ich diese Methodik bei diesem Harze wiederholt. Ich konnte die Angaben der letztgenannten Autoren bestätigen, da mir ebenfalls beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die absolut ätherische Lösung des Harzes auch nach längerem Stehen kein Niederschlag entstand. Entgegen den Angaben von Bauer und Moll konnte ich aber auch aus der absolut ätherischen Lösung der *α-Elemolsäure* keine, resp. nur eine ganz geringe Fällung erhalten.

Ich änderte die Versuchsbedingungen dann insofern, als ich statt absoluten, den mit Wasser gesättigten Äther nahm und in diese Lösung Ammoniak einleitete. Es konnte festgestellt werden,

[1] Fette und Seifen, **44** (1937) 187—188.

[2] Bauer und Gerloff, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges., 274 (1936) 473.

daß sowohl aus dem Harz als auch aus der Elemolsäure eine reichliche Fällung des Ammoniumsalzes entstand. Das Ammoniumsalz scheidet sich aus dem Elemiharz erst nach einiger Zeit, aus der vorher isolierten Elemolsäure tritt die Fällung gleich ein. Statt Ammoniakgas verwendete ich mit gleichem Erfolg konzentrierte Ammoniumhydroxydlösung.

Auch die *β-Elemonsäure* und *γ-Elemisäure*, die sich im nativen Harze befinden, geben in ätherischer Lösung mit Ammoniak unlösliche Ammoniumsalze. Da keine merklichen Unterschiede in der Löslichkeit der Ammoniumsalze dieser Säuren festgestellt werden konnten, so war auch der Versuch, die Säuren auf diese Weise zu trennen, nicht möglich.

Bei der Untersuchung der Löslichkeit der Ammoniumsalze in Äther wurde festgestellt, daß sie praktisch fast unlöslich sind. Trotzdem gelingt es nicht, alle Säuren auf diese Weise aus dem Harze auszufällen. Es bleibt immer ein nicht unbeträchtlicher Teil in Lösung und dieser konnte nur durch die übliche Methode der Extraktion mit verdünnter Kalilauge isoliert werden. Aber einmal isoliert und in die ätherische Lösung Ammoniak eingeleitet, entsteht auch bei dieser Fraktion eine reichliche Fällung der Ammoniumsalze. Diese unvollständige Fällung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß andere Stoffe des Elemiharzes auf die Ammoniumsalze lösend wirken.

Bauer und Moll verwendeten ohne Erfolg als Lösungsmittel Benzol und Dioxan. Ich versuchte mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther und konnte in beiden Fällen eine Fällung der Elemiharzsäuren bekommen. Es sei jedoch bemerkt, daß sich bisher Äther als das beste Lösungsmittel für diese Methode erwies. Wie schon erwähnt, muß der Äther mit Wasser gesättigt sein, da beim Elemiharz sonst keine Fällung eintritt. Bei anderen Harzen, die ich auf ihr Verhalten bei dieser Methode untersuchte, (Dammar, Mastix), ist dies nicht der Fall.

Aus meinen Versuchen geht hervor, daß die Methode von Bauer und Moll, etwas modifiziert, beim Elemiharz sehr günstige Resultate liefert. Die Säuren werden in sehr kurzer Zeit in großer Menge (etwa $^2/_3$ der vorhandenen Säuren) und in rein weißer Form als Ammoniumsalze erhalten. Die bisher üblichen Methoden liefern nach viel längerer Zeit ein unreines, besonders stark mit anderen Substanzen verunreinigtes Produkt.

Wenn man auch andere Produkte aus dem Elemiharz isolieren will, so muß man die ätherische Lösung gleich weiter

verarbeiten und von Ammoniak befreien, da sonst die Lösung nach einiger Zeit dunkelrotbraun wird und verschmiert.

Experimenteller Teil.

Isolierung der Harzsäuren aus Elemiharz.

In Portionen von etwa 250 *g* wird das Elemiharz in etwa 500 cm^3 Äther, welcher vorher mit Wasser gesättigt ist, gelöst. In diese Lösung wird dann Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Während des Einleitens ist keine Veränderung bemerkbar. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung und bald beginnen sich kleine Kristalle abzuscheiden. Nach etwa 24 Stunden hat sich die Hauptmenge der Säuren als Ammoniumsalz abgeschieden. Der kristallinische Niederschlag wird abgenutscht, solange mit Äther, der mit Ammoniak gesättigt ist, gewaschen, bis der Niederschlag ganz farblos wird, und dann an der Luft getrocknet. Der trockene Rückstand wird nun in Aceton gelöst, konzentrierte Salzsäure dazugegeben und so das Ammoniumsalz in die freien Säuren übergeführt. Aus der eingeengten Acetonlösung scheiden sich die freien Säuren ab.

Die ammoniakalische ätherische Lösung des Harzes nach der Abscheidung der Ammoniumsalze enthält noch etwa $^1/_3$ der im Harze vorhandenen Säuren[3]. Diese Säuren werden durch gewöhnliche Extraktion mit 2%iger Kalilauge isoliert, in Äther gelöst und wie oben behandelt. Man erhält dann noch einen ziemlich großen Teil der Säuren.

Das Ammoniumsalz der Elemisäuren kristallisiert in langen, feinen und farblosen Nadeln. Es ist praktisch unlöslich in mit Ammoniak gesättigtem Äther. Beim Kochen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln wird es zerlegt und verwandelt sich in die freie Säure.

Das Ammoniumsalz der α-Elemolsäure.

0·5 *g* der reinen α-Elemolsäure wurden in mit Wasser gesättigtem Äther gelöst und in die Lösung Ammoniak eingeleitet. Statt Ammoniak kann auch konzentrierte Ammoniumhydroxydlösung verwendet werden. Es scheiden sich gleich Kristalle des Ammoniumsalzes ab. In der ätherischen Lösung verbleibt nur

[3] Dies wurde durch die Bestimmung der Säurezahl in dem Harzrückstand bewiesen. Die Säurezahl kann im Falle des Elemiharzes als ein Beweis vom Vorhandensein der angegebenen Menge der Säuren angesehen werden, da die Säuren des Elemiharzes genügend bekannt sind.

ein geringer Rückstand, sodaß das Ammoniumsalz praktisch in Äther unlöslich ist.

Ammoniumsalz der β-Elemonsäure.

0·5*g* β-Elemonsäure werden wie oben behandelt. Es scheidet sich das Ammoniumsalz der Säure fast quantitativ in langen, feinen Nadeln ab. Das Salz löst sich fast gar nicht in kaltem ammoniakhaltigem Äther.

Ammoniumsalz der γ-Elemisäure.

Eine kleine Menge der Säure wurde in mit Wasser gesättigtem Äther gelöst und NH_3 eingeleitet. Es scheidet sich erst nach längerer Zeit ein Niederschlag des Ammoniumsalzes ab. Wenn man der ätherischen Lösung der Säure Ammoniumhydroxydlösung zugibt und gut umschüttelt, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag des Ammoniumsalzes.

Hydrinden-Derivate. V

5,6- und 6,7-Trimethylen-chinaldin

Von

J. Lindner, A. Berger und W. Mignon

Aus dem pharmaz.-chem. Institut d. Universität Innsbruck

(Eingegangen am 29. 3. 1939. Vorgelegt in der Sitzung vom 20. 4. 1939)

Bei den Untersuchungen über die Bildung linearer oder angulärer trizyklischer Basen aus dem β-Amino-tetrahydro-chinolin[1] und β-Aminotetralin[2] wurde von Anfang der Chinaldinreaktion der Vorzug vor der Chinolinreaktion gegeben, weil es sich bei der ersteren gleichsam um einen Vorgang unter milderen Umständen handelt. Es war insbesonders, da die Synthese ohne Anwendung eines Oxydationsmittels vorgenommen wird, nicht zu befürchten, daß eine Dehydrierung des aliphatischen Ringes eintreten und durch diese Nebenreaktion eine Bildung des rein aromatischen angulären trizyklischen Derivates bewirkt werden könnte.

J. von Braun und H. Gruber[3] erhielten indessen aus β-Aminotetralin in guter Ausbeute die beiden Tetramethylen-chinoline, und zwar das lineare 6,7- und das anguläre 5,6-Tetramethylenchinolin im ungefähren Verhältnis 2:1. Von J. Lindner und M. Staufer[4] wurde das lineare und anguläre Tetramethylenchinaldin im umgekehrten Verhältnis, etwa 1:2, erhalten. Bei der Ausdehnung der Versuche auf die homologen Trimethylenverbindungen galt es daher, den Verlauf der Chinolin- und den der Chinaldinreaktion zu verfolgen.

Das Reaktionsschema der Chinaldinbildung und die theoretischen Erwägungen stimmen mit jenen überein, die in der vorangegangenen Mitt. IV über die Chinolinsynthese[5] gebracht wurden: Das Auftreten des Chinaldins III läßt eine Anordnung der Doppelbindung nach Formel I, das Auftreten von IV eine An-

---

[1] J. Lindner, Mh. Chem. **42** (1921) 421.

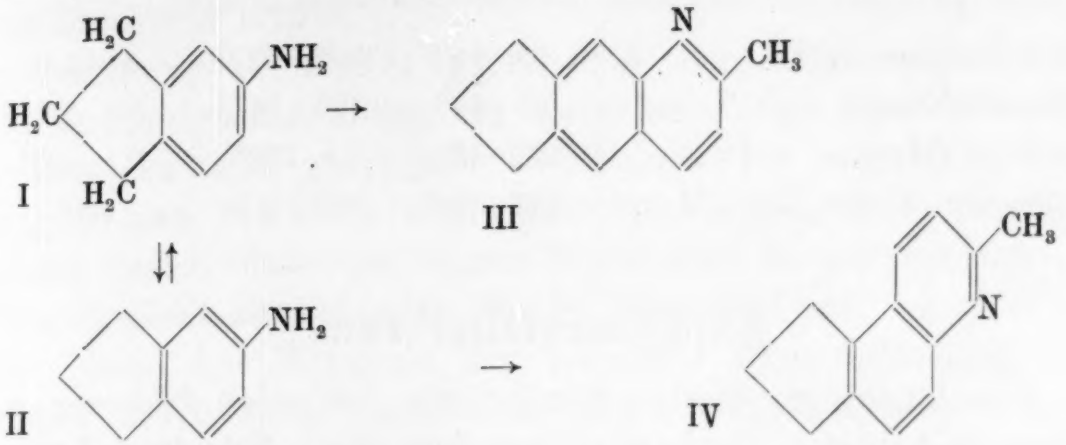
[2] J. Lindner und Mitarbeiter, Mh. Chem. **44** (1923) 337 und **46** (1925) 231.

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 1710.

[4] Mh. Chem. **46** (1925) 231.

[5] Mh. Chem. **72** (1939) 335, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **148** (1939) 33.

ordnung nach II annehmen. Im Sinne dieser Erwägungen geht aus der Bildung von angulärem 7,8-Trimethylen-chinolin und -chinaldin aus α-Aminohydrinden[6] bereits hervor, daß die An-



ordnung der Doppelbindungen nach II zumindestens neben jener von I möglich sein muß. Der Reaktionsverlauf beim β-Amin nach III oder IV soll die bevorzugte Anordnung erkennen lassen.

Eine mit A. Berger vor einer Reihe von Jahren durchgeführte Untersuchung lieferte als Chinaldinderivat eine Base vom Schmp. 93—94°. Diese ließ sich, wie in der folgenden VI. Mitteilung beschrieben wird, in das bei 79—80° schmelzende Trimethylenchinolin (vgl. Mitt. IV) überführen und besitzt daher die Konstitution III. Langwierige Versuche, in den Nebenprodukten eine zweite isomere Base nachzuweisen, blieben erfolglos und erst eine zweite, auf diese besondere Frage abzielende Arbeit mit W. Mignon führte zur Isolierung eines zweiten Trimethylen-chinaldins vom Schmp. 53—54°, das mit dem ersteren gemischt eine Schmelzpunktserniedrigung zeigte, aber nur in sehr geringer Menge gebildet wird. Diesem Körper war folgerichtig die Konstitution IV zuzuschreiben und es war damit entgültig festgestellt, daß die Chinaldinreaktion beim β-Aminohydrinden fast ausschließlich, noch vollständiger als die Chinolinreaktion, im Sinne obiger Formeln nach I→III verläuft. Die theoretische Auslegung dieser Tatsache soll in einer späteren Abhandlung versucht werden. Man vergleiche die Hinweise in Mitteilung II[7].

Als experimentelles Ergebnis der einschlägigen Untersuchungen liegt die Kenntnis der sechs möglichen Chinolin- und Chinaldinderivate des α- und β-Aminohydrindens vor. Die Schmelzpunkte der freien Basen und ihrer Pikrate seien übersichtlich in einer Tabelle zusammengestellt.

---

[6] Mh. Chem. **72**, (1939) 330, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **148** (1939) 28.

[7] Mh. Chem. **72**, (1939) 216, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **147** (1939) 292.

	Stellung der Trimethylengruppe		
	5,6	6,7	7,8
Chinolin-Base	43—44·5°	79·5—80·5°	51—53°
Chinaldin-Base	52—54°	93—94°	88—89·5°
Chinolin-Pikrat	190—191°	~ 270°	211—212°
Chinaldin-Pikrat	193—194°	202—203°	190°

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente, wie bei allen früheren einschlägigen Arbeiten, Hydrinden, aus dem durch Nitrieren, Trennen der Nitroprodukte und Reduktion das erforderliche β-Aminohydrinden gewonnen wurde. Vorgang und Erfahrungen bei der Durchführung der Chinaldinreaktion nach DÖBNER-MILLER sind in einigen Punkten in der Mitteilung III (a. a. O.) behandelt worden. Die Ausbeuten lagen bei 50% der Theorie.

Die aus dem sauren Reaktionsgemisch frei gemachten Basen wurden stets unter Umgehung einer Wasserdampfdestillation im Vakuum destilliert, wobei das Chinaldin etwa von 162° aufwärts überging. Restliches Aminohydrinden konnte in der Hauptsache als Vorlauf abgetrennt werden, war aber, wie die Erfahrung lehrte, auch noch in der Hauptfraktion vorhanden und erschwerte zunächst die Suche nach der zweiten Chinaldinbase.

Die Hauptfraktion erstarrte in der Vorlage mehr oder weniger vollständig. Aus der Masse konnte der feste Anteil unter Umständen durch Abkühlen und Absaugen in einer von außen gekühlten Filternutsche abgetrennt werden. Scheinbar vollständig erstarrte Fraktionen lieferten aber ebenfalls beim Umkristallisieren aus Petroläther neben einem Anteil fester Reinsubstanz merkliche Mengen öliger Produkte.

Die Aufarbeitung der öligen Anteile mit der Absicht, die Gegenwart oder Abwesenheit des zweiten Chinaldins festzustellen, gestaltete sich äußerst umständlich und mühevoll und kann nicht in allen Einzelheiten wiedergegeben werden. Auch ist es nicht möglich, auf Grund der Erfahrungen einen unmittelbar brauchbaren Weg der Trennung und zur rationellen Gewinnung der zweiten Base anzugeben.

Wiederholte Vakuumdestillation mit Unterteilung in Fraktionen führte zu keinem Erfolg.

Stufenweise Fällung mit Pikrinsäure lieferte in den ersten Niederschlägen wieder das Pikrat der Base III und ließ nur erkennen, daß diese Verbindung in weitaus überwiegender Menge vertreten sein mußte.

Fällung der Jodide hätte nach den Erfahrungen an den Tetramethylenchinaldinen[8] in einfacher Weise zum Ziele führen müssen, da eine geringere Löslichkeit der angulären Verbindung IV zu erwarten war. Daß der Vorgang mißlang, sprach wieder dafür, daß eben dieser Bestandteil in sehr geringer, zur Fällung nicht zureichender Menge vertreten war.

Nach der Kenntnis der isomeren und homologen Basen konnte unter allen Umständen eine geringe Löslichkeit des Pikrates in Alkohol und noch mehr in Äther vorausgesetzt werden. In dieser Annahme wurden zunächst die beim Destillieren, Ausfrieren oder beim abermaligen Fraktionieren erhaltenen öligen Präparate einzeln aus Alkohol mit Pikrinsäure gefällt, filtriert und die Filtrate zur Gewinnung weiterer Fraktionen eingeengt. Letzte aus den Mutterlaugen zurückgewonnene Reste der Basen wurden noch in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt. Die Schmelzpunkte der Pikrate lagen bei den ersten Fällungen zwischen 185 und 190°, bei den folgenden tiefer bis zu 140 bis 150°. Entsprechend zeigten die mit Ammoniak freigemachten Basen Schmelzpunkte von mehr als 80° bei den ersteren und fallende Schmelzpunkte bis zur flüssigen Konsistenz bei den folgenden Pikraten.

Als Bestandteile der vorliegenden Basengemische konnten außer den beiden Trimethylenchinaldinen hauptsächlich restliches Aminohydrinden und außerdem möglicherweise die hydrierten Chinaldine angenommen werden. Zur Entfernung und zum Nachweis der beiden letztgenannten Bestandteile wurde der folgende Weg eingeschlagen: Die Basen wurden mit Ammoniak frei gemacht und in Chloride übergeführt. Größere Mengen von Aminohydrinden, die in Fraktionen mit tieferem Siedepunkt reichlich vorhanden waren, konnten zum Teil in Form des schwerlöslichen Chlorides unmittelbar abgetrennt werden. Die Chloridlösung wurde vorsichtig mit Nitrit bis zum Auftreten der Salpetrigsäure-Reaktion versetzt. Hydrierte, daher sekundäre Basen sollten hiebei in das Netrosamin übergehen und dann mit Äther aufzunehmen sein. Spuren von Substanz gingen zwar tatsächlich in Äther

[8] Vgl. Mitteilung IV über Hydrinden-Derivate a. a. O.

über, doch konnte ein eindeutiger Nachweis eines hydrierten Chinaldins nicht erbracht werden. Die saure Lösung wurde nunmehr zur Überführung des diazotierten Aminohydrindens in das Phenol erhitzt und nach dem Abkühlen wieder ausgeäthert, wobei sich bei den tieferen Fraktionen wieder ein beträchtlicher aber auch bei höheren Fraktionen ein merklicher Gehalt des ursprünglichen Basengemisches an unversehrtem Amin durch nunmehriges Vorhandensein von Phenol geltend machte. Die wieder freigemachten Basen, nach Vereinigung übereinstimmender Produkte ungefähr ein Dutzend Präparate, teils Bruchteile von 1 *g* ausmachend, zeigten oberste Schmelztemperaturen von fast 80° und unterste von 30 bis 40°. Aus den höherschmelzenden konnten durch Umkristallisieren aus Petroläther in normaler Weise wieder Reinprodukte der Base III (Schmp. 93—94°) nebst tieferschmelzenden Gemischen gewonnen werden. Wurden tieferschmelzende Produkte mit Schmelzpunkten im Bereiche von 30 bis etwa 55° fraktioniert als Pikrate oder Jodide gefällt, so gingen aus den ersten Fällungen wieder höherschmelzende, mit Base III angereicherte Gemische hervor. Es war demnach eine Anreicherung von Base IV in den letzten, tiefschmelzenden Gemischen anzunehmen.

Solche letzte Mischungen, die in größerer Zahl aber nur in Bruchteilen von Grammen vorlagen, wurden nach Feststellung ihrer Verflüssigungstemperatur auf Tonscherben aufgepreßt und in einem Luftbad vorsichtig bis zum teilweisen Schmelzen erwärmt. Es blieb als fester Anteil in ein paar Fällen wieder Base III, in ein paar anderen Fällen dagegen ein Körper übrig, dessen Schmelzpunkt durch weitere Behandlung in gleicher Art (vorsichtige Erhöhung der Temperatur des Luftbades) auf 52 bis 53° gesteigert werden konnte und der mit Base III (94°) nunmehr eine Schmelzpunktserniedrigung bis auf 30° zeigte. Die gesammelten Produkte dieser Art konnten nunmehr auch über das Jodid gereinigt und der Analyse zugeführt werden. Es lag davon aber schließlich nur 0·1 *g* Reinprodukt vor, während von Base III etwa 50 *g* gewonnen worden waren.

In welchem Verhältnis die tieferschmelzende Base (IV) im ursprünglich gebildeten Chinaldingemisch enthalten ist, kann nicht schlechthin nach der ermittelten geringen Ausbeute bemessen werden, doch sprechen auch alle oben erwähnten Anzeichen dafür, daß sie selbst in den Mutterlaugenrückständen nur die Rolle einer den Schmelzpunkt erniedrigenden Beimengung

spielt. Es konnte schließlich auch nicht angegeben werden, durch welche besondere Maßnahme bei einigen der tiefschmelzenden Basengemische eine derartige Anreicherung der Base IV erreicht worden war, daß bei der teilweisen Verflüssigung am Tonscherben die letztere fest zurückblieb. Zweifellos entsteht das anguläre 5,6-Trimethylen-chinaldin noch in beträchtlich geringerer Menge als das 5,6-Trimethylen-chinolin, dessen Anteil nach Mitteilung IV auf 5 bis 10% der Gesamtausbeute geschätzt werden konnte.

Eigenschaften der Basen und Salze.

6,7-Trimethylen-chinaldin, $C_{13}H_{13}N$, linear nach Formel III, bei der Synthese in weitaus überwiegender Menge auftretend, ist so wie die isomeren und homologen verwandten Basen in Äther, Alkohol, Benzol und dgl. leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Petroläther. Man erhält es in gut ausgebildeten Kristallen, länglich und abgeplattet, etwa in Form von Schienenstücken, aber mit deutlich abgeschrägten Enden. Der höchste erreichte Schmp. lag bei 93—95°.

a) 17·076 *mg* (Präparat Berger), CO_2 24·29 *n*/10, H_2O 12·26 *n*/10.
b) 3·679 *mg* (Präparat Mignon), CO_2 5·222 *n*/10, H_2O 2·596 *n*/10.

$C_{13}H_{11}N$. Ber.: C 85·19, H 7·16.
Gef.: *a)* „ 85·35, „ 7·24
b) „ 85·16, „ 7·11

Das Chlorid $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$ und Bromid $C_{13}H_{13}N \cdot HBr$ sind beide leicht aus Alkohol oder auch aus Wasser beim Eindampfen kristallisiert zu erhalten, in Form von Nadeln, unter Umständen radial zu sternförmigen Gebilden geordnet. Beide sind farblos, in Wasser und Alkohol leicht löslich, bei höherer Temperatur vor dem Schmelzen sich zersetzend (Bromid bei etwa 185°).

Das Jodid $C_{13}H_{13}N \cdot HJ$ wurde durch Fällung des Chlorides mit Kaliumjodid als gelblicher Niederschlag erhalten. Es löst sich in kaltem Wasser etwa im Verhältnis 1:50, in heißem sehr leicht, leicht löslich auch in Alkohol. Beim Umkristallisieren aus Wasser wurde es in sehr feinen Nadeln erhalten. Bei etwa 190 bis 195° tritt Zersetzung ein.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer Lösung als gelber, feinkristallinischer Niederschlag und läßt sich beim Umkristallisieren im Falle langsamer Ausscheidung in gut ausgebildeten Kristallen erhalten, die scharf abgegrenzte Platten von länglicher Sechseckform darstellen, mit ungleicher Abschrägung nach beiden Längs-

seiten. Unter Umständen wachsen aus den sonst regelmäßig abgeschrägten Schmalseiten Nadeln hervor, so daß die Platten am Ende zerfranst erscheinen. Löslichkeitsbestimmungen ergaben für Alkohol in der Kälte ungefähr 1:500, in der Wärme 1:80. In Wasser ist die Löslichkeit anscheinend noch geringer. Der Schmp. liegt bei 202—203°. Die hellgelben Kristalle nehmen beim Schmelzen eine tiefere Färbung an.

5,6-Trimethylen-chinaldin, $C_{13}H_{13}N$, angulär nach Formel IV, tritt bei der Chinaldinsynthese nur in sehr geringer Menge als Begleitkörper auf. Es wurde aus Petroläther in verästelten Gebilden erhalten, bestimmte Kristallformen durch Auskristallisieren konnten nicht festgestellt werden. Auch die Löslichkeitsverhältnisse der Base und ihrer Salze konnten nicht im Einzelnen ermittelt werden, sie stehen aber ohne Zweifel jenen der beschriebenen verwandten Verbindungen nahe. Der Schmp. liegt bei 53 bis 54°.

3·641 *mg* Sbst.: CO_2 5·180 *n*/10, H_2O 2·591 *n*/10.
$C_{13}H_{13}N$. Ber.: C 85·19, H 7·16.
Gef.: „ 85·36, „ 7·17.

Das Pikrat von IV lieferte beim Eindunsten der alkoholischen Lösung einen feinen gelben Niederschlag, unter dem Mikroskop meist die Form von Haferkörnern zeigend. Besser ausgebildete Kristalle erschienen als längliche Platten, die am Ende nach beiden Seiten gleichmäßig abgeschrägt waren (zum Unterschied vom Pikrat der Base III). Der Schmp. liegt bei 193 bis 194°, mehrere Grade tiefer als beim Pikrat der Base III.

Hydrinden-Derivate. VI

Einwirkung von Formaldehyd auf 6, 7-Trimethylen-chinaldin und Konstitutionsnachweis

Von

J. Lindner und J. Hager

Aus dem pharmaz.-chem. Institut der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 29. 3. 1939. Vorgelegt in der Sitzung vom 20. 4. 1939)

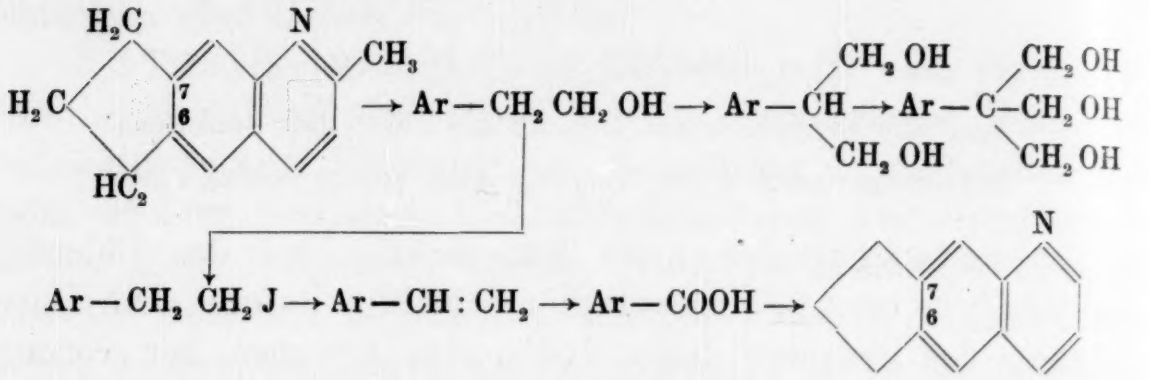
β-Aminohydrinden kann formelmäßig bei der Chinaldinreaktion 5, 6- oder 6, 7-Trimethylen-chinaldin liefern. Die Durchführung der Synthese liefert nach den Angaben der vorangegangenen V. Mitteilung über Hydrinden-Derivate[1] fast ausschließlich eine einheitliche Chinaldinbase vom Schmp. 93—94°, nur in ganz geringer Menge konnte eine isomere Base gewonnen werden, die einen Schmp. von 53—54° zeigte. Für die Konstitutionsbestimmung konnte nur die reichlicher auftretende erstere herangezogen werden.

Die Überführung dieses Trimethylen-chinaldins in eine bekannte oder in eine auf eindeutigem Wege zugängliche Verbindung hätte durch einfache Oxydation versucht werden können. Unmittelbare Oxydation hätte jedoch voraussichtlich zu einer Chinolintricarbonsäure geführt, durch gleichzeitige Reaktion der Trimethylen- und Methylgruppe, die für einen Schmelzpunktvergleich wenig geeignet erschien. Mehr Aussicht versprach die Oxydation und Abspaltung der Methylgruppe allein und die damit verbundene Überführung des Chinaldins in das Trimethylenchinolin. Es mußte demnach die Methylgruppe unter Verschonung der Trimethylengruppe zur Carboxylgruppe oxydiert und abgespalten werden. Hiezu wurde die Kondensationsfähigkeit des α-ständigen Methyls gegenüber Formaldehyd zufolge den Arbeiten von Wilhelm Königs[2] ausgewertet. Die Einwirkung von Formaldehyd führt in drei Stufen zur Überführung des Methyls in eine Oxyäthyl-, Dioxy-isopropyl- und Trioxy-tertiärbutyl-Gruppe. Für den oxydativen Abbau sollte das primäre Kondensationsprodukt, das Trimethylen-chinolyläthanol erfaßt und über das

[1] J. Lindner, A. Berger und W. Mignon, Mh. Chem. **72** (1939) 354, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **148** (1939) 52.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges., **32** (1899) 223.

Jodäthylderivat in das α-Vinyl-trimethylen-chinolin übergeführt werden, das einer Oxydation zur α-Carbonsäure unter Erhaltung des Trimethylensystems zugänglich sein mußte. Die gesamte Reaktionsfolge wird durch die folgenden Formeln wiedergegeben, wobei die Anordnung des Fünfringes gemäß dem Endergebnis in 6, 7-Stellung vorausgenommen wird.



Aus der so behandelten Chinaldinbase konnte je nach dem, ob von Anfang das 6,7- oder 5,6-Trimethylenchinaldin vorlag, entweder das 6,7-Trimethylenchinolin nach obiger Formel oder das 5,6-Trimethylenchinolin hervorgehen. Beide Verbindungen waren durch eine vorangegangene Untersuchung nach Mitteilung IV[3] über Hydrinden-Derivate bekannt und standen für den Vergleich zur Verfügung.

Das aus dem Chinaldin auf dem angegebenen Wege erhaltene Chinolin erwies sich zuverlässig als identisch mit dem 6,7-Trimethylen-chinolin der vorangegangenen Darstellung und Untersuchung. Es kommt demnach der Chinaldinbase, die aus β-Aminohydrinden nach DÖBNER-MILLER in überwiegender oder fast ausschließlicher Menge hervorgeht, die lineare Formel des 6,7-Trimethylen-chinaldins zu.

Experimenteller Teil.

Die Kondensation des Trimethylen-chinaldins mit Formaldehyd wurde in ungefährer Anlehnung an die Versuche W. KÖNIGS (a. a. O.) durchgeführt. Um mit bekannten Mengen des Aldehyds zu arbeiten, wurden die Mischungen stets in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbad erwärmt. Ein Versuch mit gleichen Mengen Chinaldin und 40%iger Formaldehydlösung, und zwar je 2 *g*, etwa $2^1/_2$ Molen Aldehyd auf 1 Mol Base entsprechend, ließ erkennen, daß die Kondensation überwiegend zum sekundären und tertiären Reaktionsprodukt führte. Zur Richtschnur wurde

[3] Mh. Chem. **72** (1939) 335, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **148** (1939) 33.

daher genommen, wenig Aldehyd zu verwenden, wobei ein Teil des Chinaldins unberührt blieb und zurückgewonnen wurde. Die Bildung sekundären Kondensationsproduktes konnte nicht völlig vermieden, aber doch zurückgedrängt werden. Die Trennung gelingt verhältnismäßig leicht, weil sich mit dem stufenweisen Eintreten einer, zweier oder dreier Carbinolgruppen zugleich auch die Löslichkeit in Petroläther, Äther, Alkohol und Wasser verschiebt. Als Beispiel sei angeführt:

7·8 *g* Trimethylen-chinaldin wurden mit 2·72 *g* einer 40%-igen Formaldehydlösung, 0·85 Molen entsprechend, in ein birnenförmiges Glasgefäß eingeschlossen und 24 Stunden im Wasserbade erhitzt. Weil sich beim Erwärmen zwei flüssige Schichten bildeten, wurde häufig durchgeschüttelt, da die Reaktion an der Berührungsfläche die Bildung des sekundären und tertiären Produktes begünstigen würde. Der Inhalt bildete nach dem Erhitzen eine bräunliche, zähe Masse nebst einer wässerigen Schicht und roch noch nach Formaldehyd. Er wurde mit Wasser und etwas Alkohol in einen kleinen Scheidetrichter gespült und mit Kalilauge vorsichtig schwach alkalisch gemacht, darauf mehrmals mit je 20 cm^3 Petroläther ausgeschüttelt. Der Petroläther, abgegossen, filtriert, eingeengt, hinterließ beim Verdunsten hauptsächlich das unberührte Chinaldin, das im Wege des Mischschmelzpunktes identifiziert und zu rund 70% zurückgewonnen wurde.

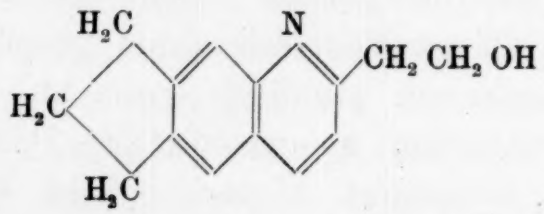
Der Inhalt des Scheidetrichters wurde nach der Behandlung mit Petroläther mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, wobei die vorhandene organische Substanz praktisch vollständig in Lösung ging (s. u.). Die gereinigten ätherischen Lösungen wurden mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und filtriert. Nach Einengen und Abkühlen kristallisierten kleine Drusen einer Substanz aus, deren Schmelzpunkte zwischen 106 und 115° lagen. Aus der weitgehend eingeengten Lösung schied sich schließlich ein bei ungefähr 70° schmelzender Körper ab, wobei hartnäckige Übersättigungserscheinungen beobachtet werden konnten. Der gleiche Körper war auch im letzten Verdunstungsrückstand enthalten.

Die erste, ober 100° schmelzende Ausscheidung wurde aus Äther umkristallisiert. Sie stellt im wesentlichen das Diol dar, das bei 121—122° schmilzt.

Der tiefer schmelzende, leichter lösliche Körper wurde unter Kochen in Petroläther gelöst. Beim Abkühlen schieden sich noch Reste des Diols aus. Aus der filtrierten, eingeengten Lösung dar-

auf eine Reinsubstanz, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 92—93° schmolz, mit dem ursprünglichen Chinaldin (Schmp. 93—95°) aber eine Schmelzpunktserniedrigung ergab. In dieser Verbindung lag das primäre Kondensationsprodukt vor.

War durch Verwendung größerer Mengen Aldehyd der zweiwertige Alkohol in größerer Menge oder auch der dreiwertige Alkohol entstanden, wie es insbesonders bei der erwähnten Vorprobe der Fall war, so ließ sich das mit Petroläther vorbehandelte Reaktionsgemisch mit Äther nicht oder doch nur sehr allmählich erschöpfen. Aus dem Äther wurde in diesem Falle als erste, schwerlösliche Ausscheidung eine gegen 140° schmelzende Substanz erhalten. Rascher konnte man diese durch Umlösen des letzten, schwerlöslichen Restes aus Alkohol (und Entfärben mit Tierkohle) gewinnen. Sie ließ sich schließlich auch aus Wasser umkristallisieren und auf einen Schmp. von 165° bringen und stellte den dreiwertigen Alkohol dar.



Das primäre Produkt, 2-Oxyäthyl-6, 7-trimethylen-chinolin ist in Äther sehr leicht, in Petroläther ebenfalls noch löslich. Es wird in schönen Nadeln erhalten und schmilzt bei 92—93°.

3·334 *mg* Sbst.: CO_2 4·379 *n*/10, H_2O 2·340 *n*/10.
$C_{14}H_{15}NO$. Ber. C 78·83, H 7·09.
Gef. „ 78·80, „ 7·08.

Das sekundäre Produkt, 2-Dimethylolmethyl-6, 7-trimethylen-chinolin $C_{12}H_{10}N—CH\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}$ ist in Petroläther und Wasser schwer löslich, leicht löslich in Äther, aus dem es in prismatischen Kristallen erhalten wird. Schmp. 121—122°.

3·481 *mg* Sbst.: CO_2 4·298 *n*/10, H_2O 2·448 *n*/10.
$C_{15}H_{17}NO_2$. Ber. C 74·03, H 7·05.
Gef. „ 74·08, „ 7·09.

Das tertiäre Kondensationsprodukt, 2-Trimethylolmethyl-6, 7-trimethylen-chinolin $C_{12}H_{10}N—C\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\\CH_2\ H\end{matrix}$ ist in Petroläther fast unlöslich, schwer löslich auch noch in Äther, löslich in Alkohol

und auch noch in Wasser. Es wurde aus letzterem in einer lose zusammenhängenden Kristallmasse erhalten, Schmp. 165°.

3·268 *mg* Sbst.: CO_2 3·830 *n*/10, H_2O 2·243$_5$ *n*/10.
$C_{16}H_{19}NO_3$. Ber. C 70·19, H 7·01.
Gef. „ 70·32, „ 6·92.

Für die Überführung des Oxyäthyl-trimethylen-chinolins in das Jodäthyl- und Vinyl-Derivat konnten die Angaben JAKOB MEISENHEIMERS[4] ausgewertet werden, der übereinstimmende Umwandlungen mit γ-Pyridyläthanol und γ-Chinolyl-äthanol vorgenommen hat.

1 *g* Oxyäthyl-trimethylen-chinolin (Trimethylenchinolyl-äthanol), 4 *g* Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1·96 und 0·3 *g* roter Phosphor wurden in einer zugeschmolzenen Glasröhre 5 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Jodhydrat des Jodäthyl-trimethylen-chinolins bildete nach dem Abkühlen gelbe spanartige Kristalle, die in Wasser schwer löslich waren. Die heiß filtrierte Lösung setzte beim Abkühlen kleinere, nadelförmige Kristalle ab, die bei 120° sinterten und bei 124° schmolzen, aber schon unter 100° dunklere Färbung annahmen.

Das freie 2-Jodäthyl-6, 7-trimethylen-chinolin $C_{12}H_{10}N—CH_2CH_2J$ konnte durch Zusatz von Lauge zur Lösung und Ausschütteln mit Äther in Lösung erhalten werden. Die mit Calciumchlorid getrocknete und eingeengte Lösung zeigte keine Neigung zur Kristallbildung und ließ bei vollständiger Verflüchtigung des Äthers zunächst eine ölige, gelbrote Substanz zurück, die bald unter Annahme einer hellgelben Farbe erstarrte und dann in Äther nicht mehr löslich war, wohl aber in Alkohol. Es handelte sich offenbar um den auch von MEISENHEIMER festgestellten Polymerisationsprozeß, der auf intermolekularer Anlagerung der Jodäthylgruppen an die tertiären Stickstoffatome der Pyridinringe beruht.

Zur Gewinnung des Vinyl-Derivates wurde abermals Jodhydrat des Jodäthyl-trimethylen-chinolins aus 1¼ *g* des Äthanols hergestellt. Dieses wurde mit einer Mischung von Wasser und Aceton gelöst, vom Phosphor abfiltriert, mit 10 *g* Ätznatron in konz. Lösung versetzt, wobei die Ausscheidung freier Base durch das Aceton vermieden war, und 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wurde Wasserdampf bis zur Verflüchtigung des Acetons durchgeleitet und die Base mit Äther aufgenommen.

[4] Liebigs Ann. Chem. **420** (1920) 190.

Das 2-Vinyl-6, 7-trimethylen-chinolin trat beim Eindunsten des Äthers zunächst als gelbliche, gegen 60° sinternde und unscharf schmelzende Substanz auf. Durch Umkristallisieren aus Petroläther wurde es rein weiß erhalten in Form von kleinen, warzenartigen Kristalldrusen. Es schmolz bei 65°.

2·907 *mg* Sbst.: CO_2 4·179 *n*/10, H_2O 1·910 *n*/10.
$C_{14}H_{13}N$. Ber. C 86·11, H 6·71.
Gef. „ 86·25, „ 6·62.

Das Vinyl-Derivat wurde behufs Überführung in die Carbonsäure in schwach schwefelsaurer Lösung mit Permanganat bei 0° oxydiert. 1 *g* der Base erforderte 241 cm^3 einer 0·8%igen Lösung. Der Braunstein wurde abfiltriert und mit Carbonatlösung ausgekocht, die Filtrate eingeengt. Durch vorsichtiges Ansäuern konnten 0·35 *g* Carbonsäure unmittelbar gefällt werden, 0·12 *g* ließen sich noch aus dem Trockenrückstand der Lösung mit Benzol herauslösen.

Die 6, 7-Trimethylen-chinolin-2-carbonsäure $C_{12}H_{10}N \cdot COOH$ ließ sich aus Äther, besser aus Benzol umkristallisieren und sah in feiner Verteilung weiß aus. Die aus Benzol ausfallenden prismatischen Kristalle zeigten noch gelbliche Färbung. Bei etwa 208—210° tritt Zersetzung ein.

3·196 *mg* Sbst.: CO_2 3·898 *n*/10, H_2O 1·665 *n*/10.
$C_{13}H_{11}NO_2$. Ber. C 73·20, H 5·20.
Gef. „ 73·18, „ 5·25.

Die abschließende präparative Aufgabe bestand in der Überführung der letztbesprochenen Carbonsäure in die carboxylfreie Chinolinbase. 0·2 *g* der Säure wurden für den Zweck innig mit der zweifachen Menge von Bariumhydroxyd verrieben und im unteren Teil eines Glasröhrchens mit U-förmiger Einsenkung untergebracht. Das Röhrchen wurde mit dieser Stelle in ein Metallbad getaucht, auf der einen Seite mit einer feinen Kapillare versehen und unter Zuleitung eines schwachen Stickstoffstromes evakuiert. Bei einer Temperatur von 220—230° setzten sich im stromwärtigen Teil des Röhrchens Öltropfen ab, die bald fest wurden.

Das Destillat wurde mit Alkohol aufgenommen, mit Pikrinsäure gefällt und in Form des Pikrates aus Alkohol umkristallisiert. Die mit Ammoniak wieder frei gemachte Base, mit Petroläther aufgenommen, zeigte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zunächst einen Schmp. von 72—75°. Sie wurde zwischen

zwei Tonscherben gepreßt und samt diesen vorsichtig auf 75° erwärmt, worauf sich ein scharfer Schmp. von 79—80° ergab.

Da 5,6-Trimethylen-chinolin der Darstellung von J. LINDNER und J. SELLNER (a. a. O.) bei 43—44·5°, 6,7-Trimethylen-chinolin bei 79—80·5° schmolz, konnte die Identität mit letzterem bereits als feststehend gelten. Dieses Präparat älterer Herstellung zeigte bei neuerlicher Schmelzpunktbestimmung (unter Verwendung des gleichen Thermometers) 78·5—80° und beide Substanzen gaben im Verhältnis 1:1 gemischt keine Schmelzpunkterniedrigung.

Das Pikrat des neu gewonnenen Präparates zeigte gleichfalls das Verhalten von Pikrat des 6,7-Trimethylen-chinolins, Dunkelfärbung und undeutliches Schmelzen bei etwa 270°, während sich das Pikrat des 5,6-Trimethylen-chinolins unzersetzt bei 190° verflüssigt.

Beiträge zu Synthesen von Oxyanthrachinonsalzen

Über die Einwirkung wäßriger Lösungen anorganischer Salze auf Oxyanthrachinone

(2. Mitteilung)

Von

G. Flumiani und V. Bajić

Aus dem Chemischen Institut der Philosophischen Fakultät an der Universität Zagreb

(Vorstand: Prof. Dr. Gilbert Flumiani)

(Eingegangen am 17. 4. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 4. 1939)

Oxyanthrachinonsalze können dargestellt werden durch die Einwirkung von Natronlauge, Kalilauge, bzw. Barytwasser auf feste Oxyanthrachinone[1], sowie durch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung eines Azetates auf eine alkoholische Oxyanthrachinonlösung[2]. Wir konnten jedoch auch durch die Einwirkung einer wäßrigen Lösung eines anorganischen Salzes auf feste Oxyanthrachinone deren Salze in reinem Zustande gewinnen. Zu diesen Synthesen verwendeten wir Kupfersulfat, um die so gewonnenen Salze mit den in der 1. Mitteilung[3] beschriebenen vergleichen zu können, die durch direkte Einwirkung von Oxyanthrachinonen in sublimiertem Zustande auf metallisches Kupfer erhalten worden waren.

Zu diesen Synthesen wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Erlenmayerkolben etwa 0·2 *g* eines Oxyanthrachinons mit etwa 200 *g* Wasser zum Sieden erhitzt und dann etwa 0·2 *g* Kupfersulfat, sowie 5 bis 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1:5) zugegeben. Um zu einheitlichen Produkten zu gelangen, ist das Ansäuern des Gemisches notwendig. Die Reaktion des Kupfersulfates mit dem Oxyanthrachinon wird durch die Änderung der Farbe des letzteren wahrnehmbar. Nach einstündigem Sieden wird das in Wasser unlösliche Kupfersalz des Oxyanthrachinons auf eine Filterplatte gebracht, mit heißem

---

[1] Bayer uud Caro, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 971; Berthelot, Liebigs Ann. Chem., (6) **7**, 208; Lieb und Böck, Ber. dtsch. chem. Ges., **11**, 1617; Römer, Ber. dtsch. chem. Ges., **16**, 370; Wöhling, Ber. dtsch. chem. Ges., **36**, 2941.

[2] A. G. Perkin, J. chem. Soc. London, **7**, 435—454.

[3] Flumiani und Bajić, Mh. Chem. **71** (1938) 293—297.

Wasser vom Kupfersulfat reingewaschen und bei 110° C getrocknet. Das beigemischte, unverändert gebliebene Oxyanthrachinon wird durch Sublimation im Vakuum beseitigt. Die so gewonnenen Salze waren zur Genüge rein.

Es ist auffallend, daß weder das β-(=2-) Monooxyanthrachinon, noch die 2, 6- und 2, 7-Dioxyanthrachinone mit Kupfersulfat zur Reaktion gebracht werden konnten. Dagegen reagierten mit dem Kupfersulfat unter Bildung von Kupfersalzen alle angewandten Oxyanthrachinone, die wenigstens 1 Hydroxylgruppe in der α(=1)-Stellung besaßen. Wie aus den Elementaranalysen hervorgeht, erhielten wir bei Anwendung von Kupfersulfat, also eines Salzes einer Mineralsäure, ausschließlich Normalsalze der Oxyanthrachinone, wie dies auch bei der direkten Einwirkung von Oxyanthrachinonen auf metallisches Kupfer der Fall war[4].

Die Kupfersalze des α (=1)-Mono- und 1, 8-Dioxyanthrachinons erwiesen sich als identisch mit den in der 1. Mitteilung[4] ausführlich beschriebenen Salzen der Formel

$$C_{14}H_7O_2[O]_1Cu[O]_1O_2H_7C_{14}$$

und $C_{14}H_6O_2[OH]_8[O]_1Cu[O]_1[OH]_8O_2H_6C_{14}$.

Durch die oben beschriebene Darstellungsmethode konnten auch die schon in der 1. Mitteilung[4] erwähnten Salze der 1,2-Di-, 1, 5-Di-, 1, 2, 6-Tri-, 1, 2, 7-Tri- und 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinone in einer Ausbeute von 20—70% erhalten und näher untersucht werden. Es soll schon jetzt erwähnt werden, daß es durch eine nicht wesentliche Abänderung der beschriebenen Arbeitsmethode gelang, sogar das Salz des 1, 2-Dioxyanthrachinons zu gewinnen, was früher nicht der Fall war[4].

Das Kupfersalz des 1, 2-Dioxyanthrachinons hat amorphe Struktur, ist violett gefärbt und sehr leicht löslich in Pyridin, dagegen kaum löslich in Nitrobenzol.

3·916 *mg* Sbst.: 8·890 *mg* CO_2, 0·915 *mg* H_2O, 0·572 *mg* CuO (Asche).
Gef. C 61·90, H 2·61, Cu 11·67.

Das Kupfersalz wurde offensichtlich dadurch gebildet, daß 2 Wasserstoffatome, von 2 Oxyanthrachinonmolekülen herrührend, durch 1 Kupferatom ersetzt wurden, für welches Salz sich der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer zu C = 62·03%, H = 2·60% und Cu = 11·73% errechnet.

Die in der 1. Mitteilung[4] gezogenen Schlüsse, sowie die oben erwähnte Tatsache, daß nur die Oxyanthrachinone mit

[4] Flumiani und Bajić, loc. cit.

Kupfersulfat reagieren, die eine Hydroxylgruppe in α-Stellung besitzen, gestatten, dem 1, 2-Dioxyanthrachinonsalz die Formel

$$C_{14}H_6O_2[OH]_2[O]_1Cu[O]_1[OH]_2H_6C_{14}$$

zuzuschreiben. Die Reaktion geht allerdings hier nur vor sich, wenn der Kupfersulfatlösung nicht mehr als 1 Tropfen einer 10%igen Schwefelsäure zugefügt wird.

Das 1, 5-Dioxyanthrachinon gibt gleichfalls ein amorphes, violett gefärbtes Kupfersalz, das in Pyridin löslich ist.

2·338 *mg* Sbst.: 4·793 *mg* CO_2, 0·485 *mg* H_2O, 0·612 *mg* CuO (Asche).
Gef. C 55·91, H 2·32, Cu 20·91.

Für das Kupfersalz der Formel

$$C_{14}H_6O_2[O]_{1,5}Cu_2[O]_{1,5}O_2H_6C_{14}$$

wird der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer zu C = 55·70%, H = 2·00%, Cu = 21·07% berechnet.

Im vorliegenden Salze sind also offensichtlich 2 Moleküle des Anthrarufins zu 1 Molekel Kupfersalz zusammengetreten, wobei das Metall die Wasserstoffatome sämtlicher Hydroxylgruppen ersetzte, die alle in α-Stellung sind. Eine stereomere Form der Substanz konnte nicht beobachtet werden.

Das 1, 2, 6- und das 1, 2, 7-Trioxyanthrachinon geben violett gefärbte, amorphe Kupfersalze von fast gleichem Aussehen. Wie die Mikroanalysen zeigen, kommt beiden Salzen dieselbe empirische Formel zu.

4·273 *mg* Sbst.: (Kupfer-1, 2, 6-Trioxyanthrachinon) 9·217 *mg* CO_2, 1·034 *mg* H_2O, 0·598 *mg* CuO (Asche).
Gef. C 58·83, H 2·71, Cu 11·18.

3·085 *mg* Sbst.: (Kupfer-1, 2, 7-Trioxyanthrachinon) 6·660 *mg* CO_2, 0·710 *mg* H_2O, 0·435 *mg* CuO (Asche).
Gef. C 58·87, H 2·58, Cu 11·27.

Es ist somit, wie zu erwarten war, eine dem α-Monooxyanthrachinon analoge Verbindung entstanden, wobei nur der Wasserstoff des Hydroxyls der α-Stellung durch Metall ersetzt werden konnte.

Für das Kupfersalz des 1, 2, 6-Trioxyanthrachinons folgt also die Formel:

$$C_{14}H_5O_2[OH]_{2,6}[O]_1Cu[O]_1[OH]_{2,6}O_2H_5C_{14}$$

und für das Salz des 1, 2, 7-Trioxyanthrachinons die Formel:

$$C_{14}H_5O_2[OH]_{2,7}[O]_1Cu[O]_1[OH]_{2,7}O_2H_5C_{14}.$$

Der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer errechnet sich für beide Substanzen zu C = 58·57 %, H = 2·46 %, Cu = 11·08 %.

Die festgestellte Tatsache, daß für die Bildung normaler Salze nur die α-Hydroxyle in Betracht kommen, wird durch das Verhalten des 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinons gleichfalls bestätigt. Die Bildung des Kupfersalzes ist der des schon besprochenen Salzes des 1, 5-Dioxyanthrachinons analog.

2·821 *mg* Sbst.: 5·198 *mg* CO_2, 0·590 *mg* H_2O, 0·673 *mg* CuO (Asche).
Gef. C 50·25, H 2·34, Cu 19·06.

Für das Kupfersalz des Chinalizarins folgt daraus die Formel:

$$C_{14}H_4O_2[OH]_{2,8}[O]_{1,5}Cu_2[O]_{1,5}[OH]_{2,8}O_2H_4C_{14}$$

für welche der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer zu C = 50·36 %, H = 1·82 %, Cu = 19·06 % berechnet wurde.

Die Ausbeute an Kupfersalz konnte beim Chinalizarin nicht über etwa 20 % des Ausgangsmaterials gebracht werden, was mit der unter dem Mikroskop ausgesprochen perimorphen Struktur der tiefvioletten Kristalle des Salzes zusammenhängen dürfte. Dadurch wird auch das Reinigen der Substanz sehr erschwert, die übrigens in Pyridin nicht löslich ist.

Wie in der 1. Mitteilung[5] erwähnt wurde, konnte durch die Einwirkung des 1, 4-Dioxyanthrachinons in sublimiertem Zustande auf metallisches Kupfer kein Salz erhalten werden. Auch mit einer wäßrigen Kupfersulfatlösung reagierte das feste 1, 4-Dioxyanthrachinon unter keinen Bedingungen. Jedoch gelang es uns, durch folgende Abänderung der Arbeitsmethode ein Kupfersalz zu gewinnen:

0·2 *g* 1, 4-Dioxyanthrachinon wurde in etwa 100 cm^3 Alkohol gelöst und der siedenden Flüssigkeit eine mit 5—10 Tropfen Schwefelsäure (1:5) angesäuerte, auf 80° C erwärmte Lösung von 0·2 *g* Kupfersulfat in 30 *g* Wasser zugegeben. D. s Oxyanthrachinon reagiert bei dieser Versuchsanordnung mit dem Kupfersulfat, indem sich ein in Alkohol unlösliches Salz ausscheidet, das nach einstündigem Sieden abfiltriert und wie die oben beschriebenen Kupfersalze weiter behandelt und gereinigt wird.

Das Salz ist dunkelbraun gefärbt, amorph und in Pyridin unlöslich.

3·862 *mg* Sbst.: 7·900 *mg* CO_2, 0·700 *mg* H_2O, 0·992 *mg* CuO (Asche).
Gef. C 55·79, H 2·03, Cu 20·53.

[5] Flumiani und Bajić, loc. cit.

Es kommt somit diesem Salze die Formel

$$C_{14}H_6O_2[O]_{1,4}Cu_2[O]_{1,4}O_2H_6C_{14}$$

zu, wofür sich der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer zu C = 55·70 %, H = 2·00 %, Cu = 21·07 % errechnet.

Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß es MANGINI[6] gelungen war, außer dem — auch von uns auf anderem Wege dargestellten — sauren Kupfersalz des Istizins auch dessen neutrales Salz von der Formel

$$C_{14}H_6O_2[O]_{1,8}Cu$$

zu gewinnen.

Die uns vorliegenden Versuchsergebnisse beweisen zur Genüge die Richtigkeit der schon in der 1. Mitteilung[7] aufgestellten Behauptung, daß bei der Bildung normaler Oxyanthrachinonsalze das Metall nur die Wasserstoffatome der α-Hydroxylgruppen ersetzen kann. Andererseits scheint die Bildung von Komplexsalzen der Oxyanthrachinone nur möglich zu sein, wenn β-Hydroxylgruppen vorhanden sind, worauf in der nächsten Mitteilung ausführlich eingegangen werden soll. Aus dieser II. Abhandlung geht schließlich deutlich hervor, daß die Kenntnis des verschiedenartigen Verhaltens der Hydroxylgruppen für die Aufstellung der Strukturformeln der einzelnen Oxyanthrachinonsalze von Wichtigkeit ist.

---

[6] MANGINI, Gazz. chim. Ital. **62** (1932) 696.

[7] FLUMIANI und BAJIĆ, loc. cit.

Über 4, 6-Dibrom-resorcin-dimethyläther

Von

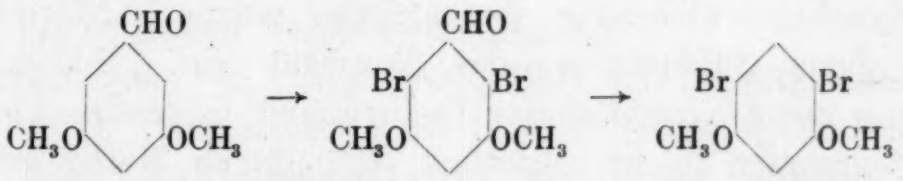
G. Lock

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 27. 4. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 6. 1939)

Über den 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther, welcher entweder aus Resorcin-mono- bzw. dimethyläther[1] oder durch Bromierung von Resorcin und folgender Methylierung des entstandenen Dibromderivates[2] erhalten wurde, liegen Schmelzpunktsangaben von 137—141° vor. Auch bei Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd bzw. 2,4-Dimethoxy-benzoesäure[3] wurde 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 140—141° gebildet. In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschrieben H. H. Hodgson und R. J. H. Dyson[4] die Darstellung dieser Verbindung durch Bromierung von Resorcin-monobenzoat, Abspaltung des Benzoylrestes und Methylierung der Hydroxylgruppen und gaben den Schmp. des 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläthers zu 65° an.

Diese widersprechenden Schmp.-Angaben, 137—141° und 65° waren insoferne von Interesse, als in einer früheren Arbeit G. Lock und G. Nottes[5] aus 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd durch Dibromierung und folgender Abspaltung der Aldehydgruppe mittels Kalilauge als ameisensaures Salz ebenfalls 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 140—141° erhalten hatten.



Da Polyhalogen-benzaldehyde die Regelmäßigkeit zeigen, daß nur jene die Aldehydgruppe unter dem Einfluß von Kalilauge abspalten, welche beide der Aldehydgruppe benachbarten

---

[1] M. Hönig, Ber. dtsch. chem. Ges. **11** (1878) 1041; F. Tiemann und A. Parrisius, Ber. dtsch. chem. Ges. **13** (1880) 2365; H. W. Underwood, O. L. Baril und G. C. Toone, J. amer. Chem. Soc. **52** (1930) 4087; G. Wittig, U. Pockels u. H. Dröge, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1903.

[2] M. Kohn und G. Löff, Mh. Chem. **45** (1924) 589; Grace Potter Rice, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 3125.

[3] M. S. Iyengar und H. S. Jois, Chem. Zbl. II (1933) 2524.

[4] J. chem. Soc. London (1935) 946; Chem. Zbl. II (1935) 2516.

[5] Mh. Chem. **68** (1936) 51 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *b*) **145** (1936) 271.

Wasserstoffatome substituiert enthalten[6], war die eindeutige Kenntnis der Konstitution des 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläthers auch in dieser Hinsicht erwünscht.

Sämtliche Darstellungsweisen für 4,6-Dibrom-resorcin und dessen Dimethyläther sind für die Stellung der Bromatome nicht beweisend. J. ZEHENTER[7] erhielt durch direkte Bromierung von Resorcin ein Dibromderivat vom Schmp. 110—112° und durch Bromierung von 2,4-Dioxy-benzoesäure und Abspaltung von Kohlendioxyd ein Isomeres vom Schmp. 91·5—92·5°, wovon letzteres als 2,4-Dibrom-resorcin anzusprechen war. Da bei der Bromierung von Resorcin nur zwei Dibromderivate zu erwarten waren, nämlich 2,4- und 4,6-Dibrom-resorcin, folgerten M. KOHN und G. LÖFF[8], daß dem Isomeren vom Schmp. 110—112° die Konstitution eines 4,6-Dibrom-resorcins und dem daraus durch Methylierung erhältlichen Dimethyläther vom Schmp. 138° die eines 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläthers zukomme.

Die Darstellung des angeblichen 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläthers vom Schmp. 65° wurde nach den Angaben von H. H. HODGSON und R. J. H. DYSON[4] wiederholt, doch konnte bei der Methylierung des 4,6-Dibrom-resorcins vom Schmp. 116° (HODGSON u. DYSON gaben 112° an) nur ein Dimethyläther vom Schmp. und Misch-Schmp. 141·5° (korr) erhalten werden. Es beruht also die Schmp.-Angabe von 65° von H. H. HODGSON und R. J. H. DYSON auf einen Irrtum.

Um die Konstitution des 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläthers durch Synthese eindeutig festzulegen, wurde 2-Nitro-resorcin, welches durch Sulfurierung des Resorcins zur 4,6-Disulfosäure, Nitrierung zur 2-Nitro-4,6-disulfosäure und folgender Abspaltung der Sulfogruppen leicht erhältlich ist[9], durch Methylierung, Dibromierung und Reduktion in den bisher nicht beschriebenen 2-Amino-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther übergeführt, aus dem durch Eliminierung der Aminogruppe 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 141·5° erhalten wurde:

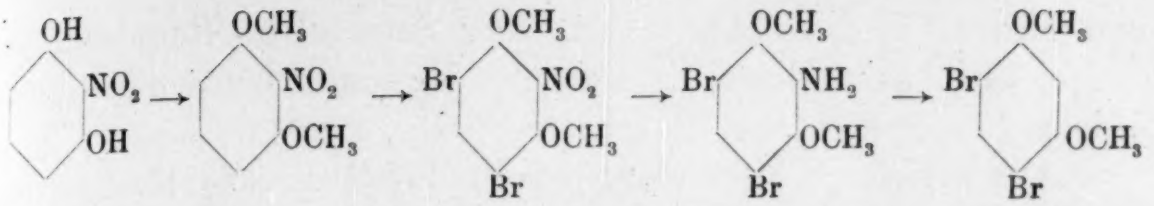
---

[6] G. LOCK, Mh. Chem. **55** (1930) 307, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **139** (1930) 199; Mh. Chem. **62** (1933) 178, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **141** (1933) 940; Mh. Chem. **64** (1934) 341, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **143** (1934) 255; Mh. Chem. **67** (1936) 320, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **145** (1936) 184; Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1527, 1759; **68** (1935) 1505; **69** (1936) 2253.

[7] J. ZEHENTER, Mh. Chem. **2** (1881) 478; **8** (1887) 296.

[8] M. KOHN und G. LÖFF, Mh. Chem. **45** (1924) 589.

[9] H. KAUFFMANN und E. DE PAY, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904) 725.



Daraus folgt also eindeutig, daß die Bromatome im Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 141·5° tatsächlich in 4 und 6 Stellung enthalten sind. Ebenso ist dadurch die Konstitution des Dibrom-resorcins vom Schmp. 116·5° als 4, 6-Dibromderivat festgelegt.

Experimenteller Teil.

4, 6-Dibrom-resorcin: Resorcin-monobenzoat (Schmp. 135·5°)[10] wurde nach H. H. Hodgson und R. J. H. Dyson[4] mit 2 Molen Brom bromiert, wobei 4, 6-Dibrom-resorcin-monobenzoat vom Schmp. 152·5° (korr) erhalten wurde (H. H. Hodgson u. R. J. H. Dyson gaben 155° an), das durch Verseifung 4, 6-Dibrom-resorcin in bräunlich verfärbten Nadeln vom Schmp. 116·5° (korr) lieferte (H. H. Hodgson u. R. J. H. Dyson gaben 112° an). Der Schmp. von 4, 6-Dibrom-resorcin wurde bisher immer zu 110—112° angegeben[7, 8, 11], während aus den letzten Jahren zwei Angaben zu 115° vorliegen[12]. Tatsächlich wurden auch bei einem durch direkte Bromierung von Resorcin hergestelltem Produkt nach Kristallisation aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 116·5° erhalten. Misch-Schmpp. zwischen den nach J. Zehenter bzw. M. Kohn u. G. Löff und nach H. H. Hodgson und R. J. H. Dyson erhaltenen Kristallen vom Schmp. 116·5° gaben keine Erniedrigung.

Methylierung[4, 8]*:* 1·35 *g* (0·005 Mol) 4, 6-Dibrom-resorcin vom Schmp. 116·5° (hergestellt nach H. H. Hodgson u. R. J. H. Dyson) wurden mit 2·5 *g* Dimethylsulfat und 1 cm^3 Wasser versetzt, 1·5 *g* Kaliumcarbonat zugegeben und unter heftigem Schütteln 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Zu dem etwas abgekühlten Reaktionsgemisch wurde noch zweimal je 1·5 *g* Kaliumcarbonat und 1 cm^3 Wasser zugesetzt und aufgekocht. Durch Verdünnen und Filtrieren wurden 0·9 *g*, aus dem Filtrate durch neuerliche Methylierung weitere 0·2 *g* Dimethyläther erhalten, insge-

[10] A. Einhorn u. F. Hollandt. Liebigs Ann. Chem. **301** (1898) 95 geben 135—136° an.

[11] K. W. Rosenmund und W. Kuhnhenn, Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923) 1267; D. Tischtschenko, Chem. Zbl. II (1928) 767.

[12] Grace Potter Rice, J. Amer. chem. Soc. **48** (1927) 3125; M. W. Lichoscherstow, Chem. Zbl. I (1934) 1476.

samt also 1·1 *g*, d. s. 74% d. Th. Der Schmp. des Rohproduktes lag bei 140°, nach Kristallisation aus Methanol wurden gelbliche Nadeln vom Schmp. 141·5° erhalten.

Auf gleiche Weise wurde aus, durch direkte Bromierung von Resorcin erhaltenen 4,6-Dibrom-resorcin vom Schmp. 116·5° 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 141·5° (korr) in farblosen Nadeln erhalten. Ein Misch-Schmp. mit dem nach H. H. Hodgson und R. J. H. Dyson erhaltenen Produkt gab keine Depression.

2-Amino-4, 6-dibrom-resorcin-dimethyläther: Die Methylierung des 2-Nitro-resorcins[9] erfolgte nach H. Kauffmann und W. Franck[13]. Aus 13 *g* wurden 13 *g* Methyläther erhalten, eine neuerliche Methylierung des Filtrates gab nur mehr 0·5 *g* Methyläther. Die angegebene Reinigung mit Lauge war entbehrlich, durch direkte Kristallisation des Rohproduktes aus Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 130° erhalten. Die Bromierung zum Dibromderivat in Essigsäurelösung blieb unvollständig, erst durch direkte Einwirkung von Brom, ohne Anwendung eines Lösungsmittels wurde reines Dibromderivat gebildet, die Ausbeute betrug etwa 60% d. Th.

10·23 *g* (0·3 Mol) 2-Nitro-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther wurden in 30 cm^3 kochendem Alkohol gelöst und nach und nach mit einer warmen Lösung von 23 *g* Zinnsalz in 20 cm^3 Salzsäure (d = 1·19) versetzt. Nach anfänglicher Kühlung wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Zusatz von Kalilauge wurde das Amin gefällt, filtriert, und aus heißem Alkohol unter Abtrennung schwerer löslicher Anteile umgelöst. Durch Fällung mit Wasser wurden 8·6 *g* 2-Amino-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther erhalten, d. s. 92% d. Th.

0·91 *g* Sbst.: 0·1105 *g* AgBr (Carius); 3·477 *mg* Sbst.: 0·145 cm^3 N (734 *mm*, 19°); 0·197 *g* Sbst.: 0·29 *g* AgJ (Zeisel).

$C_6H_3(OCH_3)_2NBr_2$. Ber. Br 51·45, N 4·5, CH_3O 19·9.
Gef. „ 51·68, „ 4·7, CH_3O 19·45.

2-Amino-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 95° (aus Alkohol).

Eliminierung der Aminogruppe: 3·11 *g* (0·01 Mol) 2-Amino-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther wurden mit 10 cm^3 Schwefelsäure (d = 1·84) und 50 cm^3 Wasser versetzt und bei Zimmertemperatur

[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 4002; A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. **372** (1910) 126.

mit 0·8 *g* Natriumnitrit in Teilen versetzt, wobei nach einigem Schütteln der größte Teil in Lösung ging. Das Filtrat wurde mit 50 cm^3 Alkohol am Rückflußkühler gekocht, bis nur mehr schwacher Geruch nach Acetaldehyd wahrnehmbar war. Beim Einengen kristallisierten dunkelrote Nadeln (Schmp. und Misch-Schmp. 139 bis 140°), die nach Vakuumdestillation und Kristallisation des Destillates aus Alkohol 4, 6-Dibrom-resorcin-dimethyläther in farblosen Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 141·5° gaben.

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 102: Benzolderivate XIV

Von

E. Pendl und G. Radinger

192. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. 4. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 27. 4. 1939)

Von befreundeter Seite, der wir auch hier unseren herzlichen Dank aussprechen, wurde uns eine Anzahl sonst nicht erhältlicher aromatischer Fluorderivate zur Verfügung gestellt. Die an diesen und einigen andern Substanzen verwandter Struktur gewonnenen Ergebnisse stellen wir im Anhang zusammen; es handelt sich um die Ramanspektren von: Benzotrifluorid, normal-, sekundär- und tertiär-Butylbenzol, para-Fluorbenzoylchlorid, meta-Difluorbenzol, meta-Diaminobenzol, 1 Chlor-4 Methoxy-5 Fluorbenzol und 1 Methyl-2 Chlor-4 Fluorbenzol. Keine dieser neun Substanzen ist, soweit wir wissen, bisher bearbeitet worden. Abgesehen von Phenylendiamin sind es durchwegs stark streuende Körper, deren meist mit verkürzter Expositionszeit aufgenommene Streuspektren sehr reich an Linien (63 bis 102) sind.

Auch die aus den Streuspektren abgeleiteten Ramanspektren sind in der Mehrzahl der Fälle linienreich und zunächst unübersichtlich. Doch läßt sich ihr Verständnis dann, wenn die Substitution am Benzolkern selbst erfolgt, nach der Kohlrauschschen[1] „Methode der variierten Substituenten“ zurückführen auf das Verständnis einfach gebauter Derivate verwandter Symmetrie. Dies sei für einige Beispiele an Hand zweier Figuren dargetan.

Es handle sich etwa um eine Analyse des Schwingungs-Spektrums von 1 Methyl-2 Chlor-4 Fluor-benzol. Man variiert den Substituenten in 4-Stellung derart, daß die Bindungscharakteristik (f/μ) allmählich gegen Null geht; in Feld I wären also die Spektren von 1 CH_3-2 Cl-4 X-Derivaten einzutragen mit X=F, Cl, Br, J, von denen die letzteren beiden leider noch nicht gemessen wurden. Für $f/\mu=0$ gelangt man dann zum Radical 1 CH_3-2 Cl-C_6H_3; nun wird in diesem der Substituent in 2-Stellung variiert (Feld II) bis man zum Radical 1 $CH_3 \cdot C_6H_3$, und von diesem durch

[1] Vgl. z. B. O. Paulsen u. K. W. F. Kohlrausch, Mitteilung XIII in diesen Berichten (im Druck).

Variation des Substituenten in 1-Stellung (Feld III) zum Radical 1, 2, 4-C_6H_3 kommt. In den Feldern II und III sind statt der unbekannten Spektren der *Radicale* jene der entsprechenden *Moleküle* eingetragen in der Annahme, daß sich diese im wesentlichen nur durch zusätzliche CH-Frequenzen unterscheiden. In der untersten Zeile sind aus dem gut analysierten Schwingungsspektrum des Benzols nur die Frequenzen der ebenen Kettenschwingungen eingezeichnet. Da bei dem skizzierten Übergang von oben nach

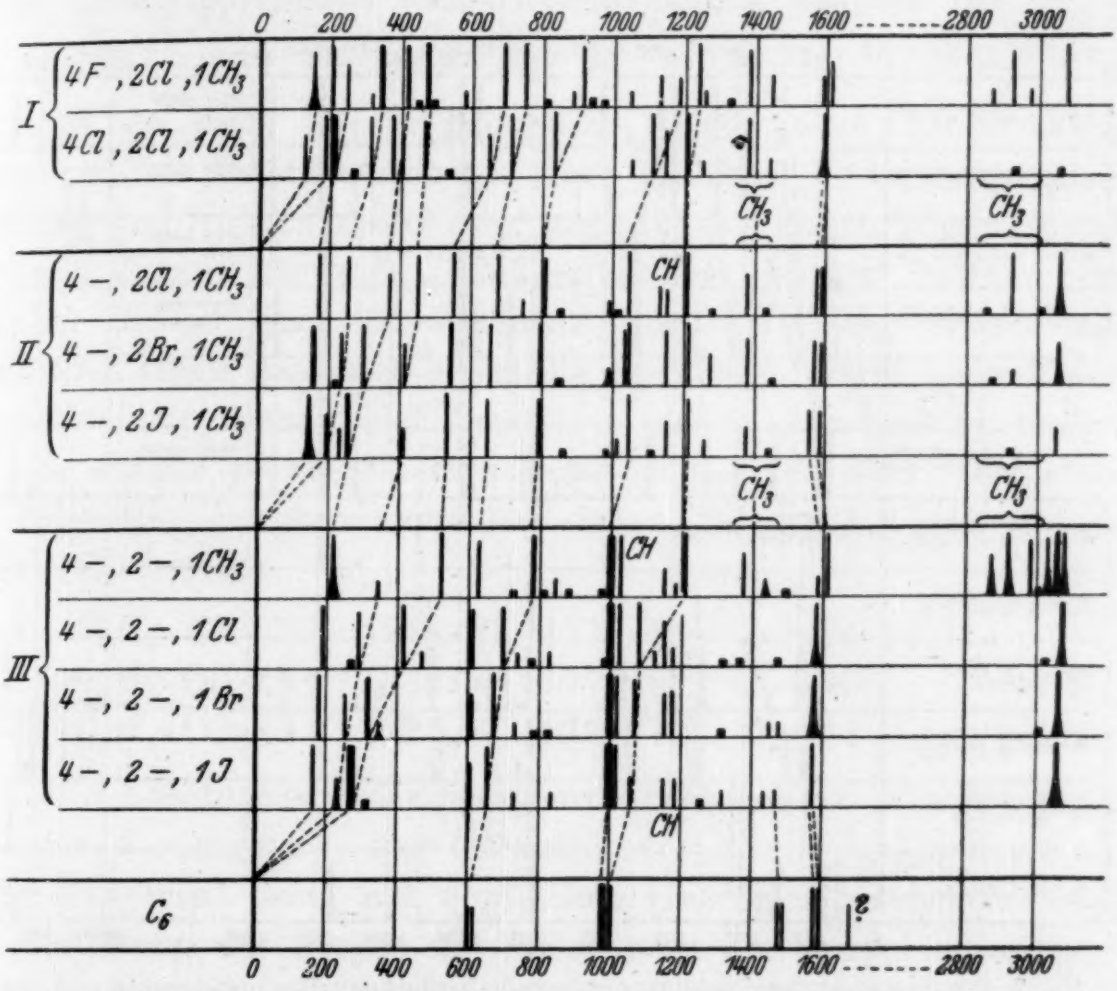


Fig. 1. Spektraler Übergang: 1, 2, 4-Derivat (Feld I) → 1, 2-Derivat (Feld II) → 1 Derivat (Feld III) → Benzol.

unten die Massen nur zu-, die Federkräfte nur abnehmen, so müssen, wenn sich am Gefüge des Kernes dabei nichts oder nichts Wesentliches ändert, die Frequenzen in diesen Spektren von Molekülen gleicher Struktur („gleich" in bezug auf die Radicale) von oben nach unten durchwegs abnehmen. Im Besondern müssen beim Übergang von einem Feld zum andern immer je 3 Frequenzen gegen Null gehen; davon gehört eine allerdings zu einer nicht-ebenen Schwingung, die im Ramaneffekt erfahrungsgemäß gewöhnlich wenig aktiv ist.

Es läßt sich, wie ein Blick auf Fig. 1 zeigt, in der Tat

für den Großteil der Linien der erwartete Übergang herstellen. Ob er in allen Einzelheiten richtig durchgeführt ist, müßte allerdings erst durch Beobachtungen an weiteren zu Feld I gehörigen Beispielen und durch systematische Polarisations-Messungen an den Molekülen des Feldes II und III nachgeprüft werden.

In ähnlicher Art kann man das Spektrum des para-Fluorbenzoylchlorids — hier liegen die Verhältnisse verwickelter, weil der eine Substituent (die Säurechloridgruppe CO·Cl) komplex ist — auf das des gleichsymmetrischen Benzoylchlorides, bzw.

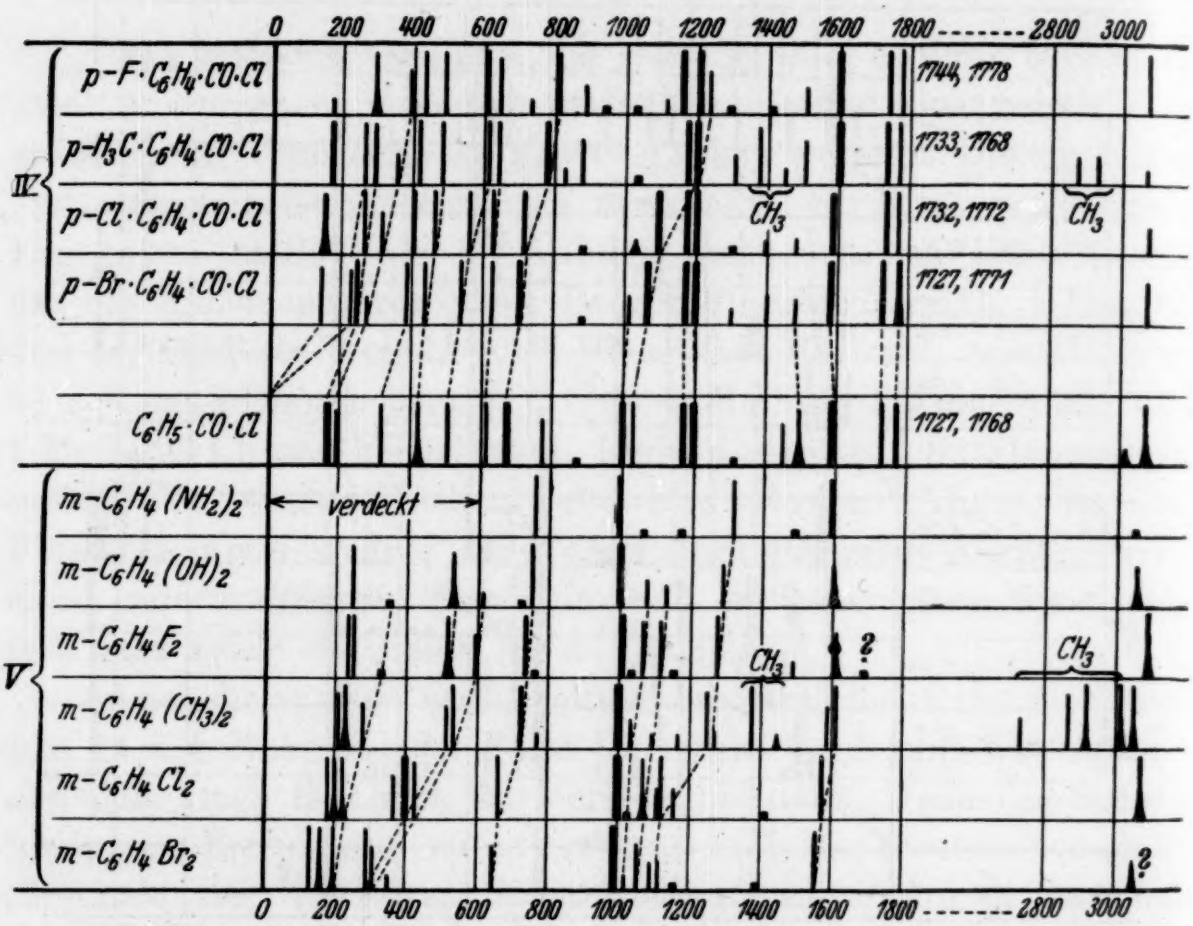


Fig. 2. Die Schwingungs-Spektren der para-substituierten Benzoylchloride und der meta-di-X-Benzole.

auf dessen p-Radical, zurückführen; dies zeigt der spektrale Übergang[2] in Feld IV der Fig. 2. — Im Zusammenhang mit der

[2] Die ausgeprägten Regelmäßigkeiten in Feld IV der Fig. 2 führten zur Aufdeckung eines Fehlers. In Mitteilung 53 [Mh. Chem. **67** (1935) 104 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **144** (1935) 678] wurde für das Spektrum der p-Br·C_6H_4·CO·Cl eine Linie $\Delta\nu = 1526$ (8) angegeben, die garnicht in den obigen Frequenzgang paßt. Eine Revision ergab, daß beim Übertragen der Messungsergebnisse in das Rechenheft ein Schreibfehler unterlaufen ist, in dem die beobachtete Intensität 3 als Intensität 8 übernommen wurde. Daher konnte bei der nachfolgenden Zuordnung eine so starke Linie nur als von Hge (1527) erregt angenommen werden, während es sich in Wirklichkeit um die von Hgf erregte Linie $\Delta\nu \sim 1580$ handelt.

versuchsweisen Deutung, die von KAHOVEC-KOHLRAUSCH[3] der Verdopplung der CO-Frequenz um 1750 gegeben wurde, erscheint folgende Feststellung von Interesse: Nach den genannten Autoren gehört die tiefere der beiden CO-Frequenzen zu dimeren Molekülen, deren CO-Gruppen mit Hilfe von zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken an der Assoziation beteiligt sind; dabei sollen es die zur CO·Cl-Gruppe meta-ständigen H-Atome des Benzols sein, die durch die induktive Wirkung des stark positiven Substituenten $\overset{+}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}\bar{O}\\ \bar{C}l\end{matrix}$ „sauer" genug werden, um zur Brückenbildung befähigt zu sein. In der genannten Arbeit wird die Wirkung eines zweiten Substituenten am Kern in Abhängigkeit von seiner Stellung und Natur (positiv oder negativ) diskutiert. Hier möchten wir nun darauf verweisen, daß selbst bei gleicher Stellung und gleicher Natur der Substituenten noch Wirkungsunterschiede bestehen. Denn das hier erstmalig spektroskopierte para-Fluorbenzoylchlorid verhält sich zwar nur wenig aber deutlich anders als die andern p-halogenierten Benzoylchloride. Man vergleiche die folgenden Frequenzwerte und Intensitätsverhältnisse für die beiden CO-Linien:

p-F $\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot Cl$	1744 (8)	1778 (6)	$\Delta = 34$	$J_1/J_2 = 1{\cdot}3$
p-Cl $\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot Cl$[4]	1732 (8)	1772 (9)	$\Delta = 40$	$= 0{\cdot}9$
p-Br $\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot Cl$	1727 (8)	1771 (10)	$\Delta = 44$	$= 0{\cdot}8$

Die Absolutwerte der Frequenzen nehmen ab, die Frequenzdifferenz Δ nimmt zu, das Intensitätsverhältnis J_1/J_2 nimmt ab. Alles dies wird wohl mit der schon mehrfach hervorgehobenen Sonderstellung des Fluors als Substituent am Benzol zusammenhängen, die sich anscheinend in einer Beeinflussung des ganzen substituierten Gebildes äußert. Insbesondere bedeutet die Abnahme des Intensitätsverhältnisses J_1/J_2, daß beim Fluorderivat die Dimerisation stärker ausgebildet ist, die beteiligten Methingruppen also vermutlich stärker „sauer" wurden als bei den andern Halogenderivaten.

Endlich sind im Feld V der Fig. 2 die Spektren der symmetrisch meta-substituierten Benzole zusammengestellt; sie wären im Gebiet der hohen Frequenzen noch zu ergänzen durch die

---

[3] L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH. Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 119.

[4] Hier ein Druckfehler in Zeile 19, Tab. 1 der unter 3 zitierten Veröffentlichung; die Intensität von $\Delta\nu = 1732$ ist dort irrtümlich mit 16 statt mit 8 angegeben.

NH-Schwingungen $\Delta\nu = 3331\ (1/2)$, $3397\ (1/2)$ im Phenylendiamin und der OH-Schwingung $\Delta\nu = 3419\ (3b)$ im Dioxybenzol. Man beachte im Zusammenhang mit der eben besprochenen Ausnahmsstellung der Fluorderivate den abnorm hohen Wert $\Delta\nu = 3088$ der CH-Valenzfrequenz im Difluorbenzol. Nach Messung der Polarisationsverhältnisse dieser Spektren sollen sie Gegenstand einer ausführlichen Diskussion werden.

Der eine von uns (G. R.) hat der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungs-Stipendiums seinen Dank auszusprechen.

Anhang.

1. *Benzotrifluorid* $C_6H_5 \cdot CF_3$. Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. $Sdp._{760} = 102{\cdot}5-104{\cdot}0^0$ (Lit. Sdp. 103^0). Pl. 2897, m. F., $t=8$; $n_{D,\ 19{\cdot}4} = 1{\cdot}4153$ (Lit. $n_{D,\ 18{\cdot}6} = 1{\cdot}4154$). Pl. 2898, o. F., $t=4$; Ugd. s., Sp. st.; $n=66$.

$\Delta\nu = 139\ (7b)\ (\pm k, +f, \pm e, c, +b, +a)$; $339\ (5)\ (k, i, f, \pm e, c)$; $396\ (1/2)\ (e)$; $618\ (3)\ (k, i, e, c)$; $656\ (1/2)\ (k, e)$; $771\ (8)\ (k, i, f, e, c)$; $839\ (0)\ (k, e)$; $1005\ (9)\ (k, i, g, f, e)$; $1027\ (4)\ (k, f, e)$; $1068\ (1)\ (k, e)$; $1116\ (0)\ (k, e)$; $1160\ (1)\ (k, e)$; $1189\ (1)\ (k, i, e)$; $1222\ (1/2)\ (k, e)$; $1254\ (1/2)\ (k, e)$; $1324\ (3)\ (k, i, f, e)$; $1585\ (1/2)\ (e)$; $1611\ (3)\ (k, g, f, e)$; $3076\ (6\,sb)\ (q, p, o, k, i, f, e)$.

2. *Tertiär-Butylbenzol* $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$ (Fraenkel-Landau). Viermalige Fraktionierung im Vakuum. $Sdp._{16}$ $58-58{\cdot}2^0$; $Sdp._{760}$ $169{\cdot}3-169{\cdot}5^0$ (Lit. $Sdp._{760}$ $169{\cdot}3^0$). $n_{D,\ 20{\cdot}8} = 1{\cdot}4920$. (Lit. $n_{D,\ 18{\cdot}5} = 1{\cdot}4972$!). Pl. 2904, m. F., $t=8$; Pl. 2905, o. F., $t=4$; Ugd. m., Sp. st.; $n=95$.

$\Delta\nu = 137\ (8)\ (\pm k, i, +f, \pm e, c, +b)$; $239\ (0)\ (e?)$; $321\ (1)\ (k, i, e)$; $349\ (1)\ (e)$; $460\ (0)\ (e, c)$; $535\ (4)\ (k, i, e, c)$; $621\ (4)\ (k, i, f, e, c, +b, +a)$; $707\ (8)\ (k, i, f, \pm e)$; $763\ (1/2)\ (k, e, c)$; $838\ (2)\ (k, e)$; $900\ (1)\ (k, e)$; $931\ (3)\ (k, f, e)$; $1004\ (10)\ (k, i, e)$; $1031\ (8)\ (k, i, f, e)$; $1115\ (4)\ (k, i, f, e)$; $1156\ (2)\ (k, i, e)$; $1192\ (5)\ (k, i, e)$; $1267\ (2)\ (k, e)$; $1396\ (0)\ (k, e)$; $1444\ (3)\ (k, e)$; $1472\ (3)\ (k, e)$; $1575\ (1)\ (k, e)$; $1600\ (6)\ (k, f, e)$; $(2161)\ (1/2)\ (k?)$; $2175\ (1/2)\ (k?)$; $2862\ (4)\ (k, e)$; $2900\ (4)\ (q, p, k, e)$; $2924\ (1)\ (k, e)$; $2965\ (4)\ (q, p, k, i, e)$; $3064\ (4)\ (q, p, o, k, f, e)$.

3. *Sekundär-Butylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)C_2H_5$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Fraktionierung im Vakuum. $Sdp._{15}$ $60{\cdot}2-60{\cdot}4^0$; $Sdp._{760}$ 174^0 (Lit. 174^0). $n_{D,\ 20{\cdot}8} = 1{\cdot}4895$. (Lit. $n_{D,\ 21} = 1{\cdot}4894$). Pl. 2906, m. F., $t=8$; Pl. 2907, o. F. $t=5$; Pl. 2908, m. F. C., $t=5$. Bei Aufnahme o. F. sehr starker Ugd.; sonst Ugd. m., Sp. st.; $n=97$.

$\Delta\nu = 234\ (1/2)\ (e, c)$; $265\ (0)\ (e)$; $329\ (2)\ (i, \pm e, c)$; $404\ (1)\ (e, c)$; $465\ (3)\ (k, i, \pm e, c)$; $535\ (1/2)\ (e, c)$; $591\ (0)\ (k, e)$; $617\ (4)\ (k, f, e, c)$; $728\ (4)\ (k, i, f, e)$; $749\ (1)\ (k, e, c)$; $808\ (3)\ (k, e, c)$; $846\ (3)\ (k, f, e)$; $893\ (2)\ (k, e)$; $960\ (2)\ (k, e)$; $999\ (8)\ (k, i, f, e)$; $1031\ (5)\ (k, e)$; $1054\ (1/2)\ (k, e)$; $1094\ (2b)\ (k, i, e)$; $1154\ (3)\ (k, i, e)$; $1183\ (2)\ (k, i, e)$; $1207\ (4)\ (k, i, e)$; $1243\ (0)\ (k, e)$; $1455\ (5b)\ (k, i, e)$; $1498\ (1/2)\ (k, e)$; $1581\ (2)\ (k, f, e)$; $1606\ (6)\ (k, f, e)$; $2867\ (3b)\ (k, e)$; $2908\ (1)\ (q, i, e)$; $2932\ (4b)\ (q, k, i, e)$; $2967\ (5b)\ (q, p, k, i, e)$; $3031\ (2b)\ (q, k, i, e)$; $3060\ (5b)\ (q, p, o, k, i, f, e)$.

4. n-*Butylbenzol* $C_6H_5 \cdot C_4H_9$ (Fraenkel-Landau). Siebenmalige Destillation. $Sdp._{12}$ 91·5—93·0°; $Sdp._{735}$ 178—179° (Lit. $Sdp._{760}$ 180°). $n_{D,\,21·8} = 1·4895$. (Lit. $n_{D,\,20} = 1·4936$!). Pl. 2916, m. F., t=5; Pl. 2917, o. F., t=3 (Ugd. st.); Pl. 2927, m. F., t=4; Pl. 2928, m. F. C., t=2¼; Ugd. s., Sp. st.; n=102.

$\Delta\nu$=170 (1) ($\pm e$, *c*); 221 (2*b*) (*e*, *c*); 285 (3*b*) ($\pm e$, *c*); 400 (½) (*e*, *c*); 438 (½) (*e*, *c*); 494 (1) (*k*, *i*, *e*, *c*); 588 (0) (*k*, *e*); 623 (4) (*k*, *f*, *e*, *c*, +*b*); 743 (3) (*k*, *i*, *e*, *c*); 779 (3) (*k*, *e*); 814 (3*b*) (*k*, *e*, *c*); 843 (½) (*k*, *e*); 873 (½) (*k*, *e*); 892 (1*b*) (*k*, *e*); 966 (1) (*k*, *e*); 1003 (10) (*k*, *f*, *e*); 1033 (5) (*k*, *i*, *e*); 1052 (1) (*k*, *e*); 1102 (3*b*) (*k*, *e*); 1153 (2) (*k*, *e*); 1179 (1) (*k*, *e*); 1201 (5) (*k*, *i*, *e*); 1246 (½) (*k*, *e*); 1295 (1) (*k*, *e*); 1338 (1) (*k*, *e*); 1444 (4*b*) (*k*, *f*, *e*); 1455 (2*b*) (*k*, *e*); 1491 (0) (*k*, *e*); 1583 (1) (*k*, *e*); 1602 (6) (*k*, *f*, *e*); 1650 (0) (*e*?); 2863 (3*b*) (*p*, *k*, *e*); 2900 (2) (*i*, *e*); 2924 (3*b*) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2964 (2*b*) (*q*, *p*, *k*, *e*); 3030 (3) (*q*, *o*, *k*); 3058 (6*b*) (*p*, *o*, *k*, *i*, *f*, *e*).

5. *Para-Fluor-Benzoylchlorid* $F \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$. Dreimalige Fraktionierung. $Sdp._{23}$ 84·6—84·8°, $Sdp._{760}$ = 190·3—190·7° (Lit. $Sdp._{38}$ 104°; $Sdp._{korr.}$ 191—192°). $n_{D,\,18·6} = 1·4755$. Pl. 2881, 2882, m. F., Spalt 0·06, t=7 bzw. 4; Pl. 2883, m. F., Spalt 0·04, t=8·5; Pl. 2884, 2885, o. F., Spalt 0,04, t=4; Pl. 2888, m. F. C., t=4; Ugd. m., Sp. st., schwache Verfärbung nach gelb; n=86.

$\Delta\nu$=172 (1) ($\pm e$); 293 (6*b*) (*k*, *g*, *f*, $\pm e$); 390 (3) (*f*, $\pm e$, *c*); 432 (5) (*k*, $\pm e$, *c*, +*b*); 487 (6) (*k*, *i*, $\pm e$, *c*); 612 (6) (*k*, *g*, *f*, $\pm e$, *c*, +*b*); 642 (4) (*k*, *i*, *g*, *f*, $\pm e$, *c*); 727 (1) (*k*, *e*); 805 (6) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*, *c*, +*a*); 883 (2) (*k*, *i*, *f*, *e*); 940 (½) (*e*); 963 (0) (*k*, *e*); 1029 (0) (*e*?); 1103 (1) (*k*, *e*); 1155 (8) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 1184 (00?) (*k*, *e*); 1202 (10) (*k*, *i*, *e*); 1234 (3) (*k*, *i*, *e*); 1297 (½) (*k*, *e*); 1408 (½) (*e*); 1503 (2) (*k*, *f*, *e*); 1597 (10) (*k*, *f*, *e*); 1744 (8) (*g*, *f*, *e*); 1778 (6) (*e*); 3081 (8) (*q*, *k*, *i*, *e*); 3178 (0?) (*k*, *e*).

6. *Meta-Difluorbenzol* $C_6H_4 \cdot F_2$. Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. $Sdp._{760}$ 83°. (Lit. Sdp. 82·8°). $n_{D,\,19·9} = 1·4374$. Pl. 2891, m. F., t=8; Pl. 2895, o. F., t=4½; Pl. 2896, m. F., Spalt 0·04, t=14; Ugd. m., Sp. st.; n=63.

$\Delta\nu$=230 (6) (*k*, *f*, $\pm e$); 246 (6) (*k*, $\pm e$, *c*, +*a*); 330 (0) (*f*, *e*); 515 (6*b*) (*k*, *i*, *g*, *f*, $\pm e$, *c*, +*b*); 599 (3) (*k*, *e*, *c*); 735 (8) (*k*, *i*, *g*, *f*, $\pm e$, *c*, +*a*); 766 (½) (*k*, *e*); 1007 (10) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 1034 (0) (*k*, *i*, *e*); 1116 (4) (*k*, *i*, *e*); 1155 (½) (*k*, *e*); 1279 (6) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1492 (1) (*f*, *e*); 1608 (3*b*) (*k*, *f*, *e*); 1692 (00?) (*e*); 1708 (00?) (*e*); 2610 (1) (*k*); 3088 (8*b*) (*q*, *p*, *k*, *e*).

7. *Meta-Phenylendiamin* $C_6H_4(NH_2)_2$. Käufliches Präparat. Zweimalige Destillation im Hochvakuum (0·02 *mm*, 130—140° Luftbadtemperatur). Schmp. 64° (Lit. Schmp. 63°). Aufnahme am Kristallpulver; wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz ist nur Erregung mit Hge möglich, also Festkörper-Apparatur F_1 mit Aufstrahlung, und selbst in diesem Fall tritt rasch Verfärbung nach violett ein. Das Ergebnis ist daher unvollständig. Platte F_1 405, t=96; Ugd. s. s., Sp. m.

$\Delta\nu$=757 (5), 993 (6), 1065 (½), 1172 (00), 1319 (4), 1483 (00), 1593 (4), 3055 (0), 3331 (½), 3397 (½).

8. *1 Chlor-4 Methoxy-5 Fluorbenzol* $H_3C \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot FCl$. Dreimalige Destillation. $Sdp._{12}$ 91·5—93·0°, $Sdp._{760}$=189—191°; $n_{D,\ 19·5}$=1·4823. Pl. 2925, m. F., t=6; Pl. 2926, m. F. C., t=2½; Pl. 2925, m. F., Spalt 0·04, t=9; Ugd. m., Sp. st.; n=84.

Δν=224 (4) (*k*, ±*f*, ±*e*, *c*); 249 (3) (*k*, *f*, ±*e*); 329 (4) (*k*, ±*e*, *c*); 362 (3) (*k*, ±*e*, *c*); 405 (½) (*k*, *e*, *c*); 453 (1) (*k*, *e*, *c*); 499 (3) (*k*, *i*, ±*e*, *c*); 588 (3) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 647 (4) (*k*, *i*, *g*, *e*, *c*); 706 (3) (*k*, *e*); 763 (8) (*k*, *i*, ±*e*, *c*); 800 (½) (*k*, *e*); 898 (½) (*k*, *e*); 1080 (5) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1120 (½) (*k*, *e*); 1182 (½) (*k*, *e*); 1213 (3) (*k*, *e*); 1243 (1) (*k*, *e*); 1269 (2) (*k*, *e*); 1310 (4) (*k*, *e*); 1458 (3*b*) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1509 (1) (*k*, *e*); 1610 (6*b*) (*k*, *f*, *e*); 2839 (1) (*k*, *e*); 2948 (3*b*) (*k*, *e*); 3012 (3) (*k*, *e*); 3082 (4) (*k*, *i*, *e*).

9. *1 Methyl-2 Chlor-4 Fluorbenzol* $H_3C \cdot C_6H_3 \cdot FCl$. Zweimalige Vakuum-Destillation. $Sdp._{12}$=48·3°—48·5°; $Sdp._{760}$=154—156°. $n_{D,\ 20·3}$=1·4987. Pl. 2923, m. F., t=9; Pl. 2924, m. F. C., t=3½; Ugd. m., Sp. st.; n=95.

Δν=150 (4*b*) (±*k*, ±*e*, *c*); 200 (5) (+*k*, ±*e*, *c*); 242 (3) (*f*, *e*, *c*); 310 (1) (*k*, *e*); 341 (8) (*k*, *i*, *f*, ±*e*, *c*); 418 (6) (*k*, *i*, ±*f*, ±*e*, *c*); 445 (0) (*k*, *e*); 468 (8) (*k*, *i*, *g*, +*f*, ±*e*, *c*); 487 (½) (*k*, *e*); 579 (1) (*k*, *i*, *e*, *c*); 690 (8) (*k*, *i*, *f*, ±*e*); 721 (0?) (*k*, *e*); 745 (7) (*k*, ±*e*, *c*); 808 (½) (*k*, *i*, *e*); 883 (1) (*k*, *e*); 908 (7) (*k*, *i*, *f*, *e*); 938 (½) (*k*, *e*); 976 (½) (*k*, *e*); 1046 (1) (*k*, *e*); 1130 (2) (*k*, *f*, *e*); 1184 (2) (*k*, *e*); 1238 (7) (*k*, *e*); 1256 (1) (*k*, *e*); 1332 (½) (*k*, *e*); 1386 (4) (*k*, *e*); 1446 (2) (*k*, *e*); 1588 (2) (*e*); 1608 (3) (*e*); 2862 (1) (*k*, *e*); 2926 (4) (*k*, *e*); 2977 (1) (*k*, *e*); 3078 (5) (*k*, *i*, *f*, *e*).

Beitrag zur Bestimmung aromatischer Aldehyde

Von

A. Eitel und G. Lock

Aus dem Institut für organische Chemie und organische Technologie der Technischen Hochschule Graz und aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 19. 6. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 6. 1939)

Anläßlich unserer Messungen über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion ergab sich die Notwendigkeit, Benzaldehyd und die 3 Monochlorbenzaldehyde so exakt als möglich zu bestimmen. E. L. Molt[1] und J. J. Blanksma und W. H. Zaaijer[2] verfolgten bei ähnlichen Untersuchungen die Konzentration des Aldehyds als p-Nitrophenylhydrazon. K. H. Geib[3] verwendete zur Bestimmung des Furfurols die Titration nach Ripper[4] mittels Natriumbisulfit und Rücktitration mit $n/10$-Jodlösung. Als Genauigkeit wird für diese Methode eine Fehlergrenze von 2% angegeben. Als maßanalytisches Verfahren existiert noch die Vorschrift von H. Schultes[5], deren gute Verwendbarkeit von Y. R. Naves[6] und Schimmel u. Co.[7] bestätigt wird. Danach wird der zu untersuchende Aldehyd mit Hydroxylaminsulfat behandelt und die freigewordene Schwefelsäure mittels Alkali und Bromphenolblau als Indikator titriert. Bei der Überprüfung dieser Methode zeigte sich jedoch, daß der Umschlag des Indikators, welcher in pufferfreier Lösung scharf von gelb auf blau geht, durch ein viel breiteres Farbintervall läuft. Man mußte auf einen Farbton einstellen, der zwischen blaurot und gelbgrün lag, der bei hellem Tageslicht noch einigermaßen genau erkannt werden konnte, bei künstlichem Lichte aber kaum präzis festzustellen war.

---

[1] Dissertation Leiden 1934, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 233.
[2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57** (1938) 727.
[3] Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 41.
[4] I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 1927, I. Bd, S. 172.
[5] Z. angew. Chem. **47** (1934) 258.
[6] Parfums de France **10** (1932) 198; **13** (1935) 298.
[7] Ber. Schimmel **1928**, 19; **1929**, 20, 152.

Es wurde nun nach einer geeigneten gewichtsanalytischen Methode gesucht und als solche die Fällung als 2, 4-Dinitrophenylhydrazon herangezogen. O. L. Brady und G. Elsmie[8] empfehlen 2, 4-Dinitrophenylhydrazin zur Abscheidung und Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen, O. Fernandez und Mitarbeiter[9] zur quantitativen Bestimmung verschiedener Oxoderivate. H. A. Iddles und C. E. Jackson[10] und R. E. Houghton[11] geben Verfahren zur quantitativen Bestimmung aromatischer Aldehyde an. Erstere verwenden zur Fällung salzsaures 2, 4-Dinitrophenylhydrazin und arbeiten bei Eiskühlung. M. J. Hunter, G. F. Wright und H. Hilbert[12] erproben diese Methode am Furfurol, finden eine nur 92%ige Ausbeute und bezeichnen sie als zur Analyse nicht geeignet. R. E. Houghton[11] versetzt den in verdünntem Äthanol gelösten Aldehyd unter ständigem Rühren mit einem Reagens, bereitet durch Lösen von 0·25 *g* 2, 4-Dinitrophenylhydrazin in 2·5 cm^3 konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser auf 50 cm^3. Nach Absetzen über Nacht wird der Niederschlag abfiltriert, mit 2 *n*-Schwefelsäure und sodann mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Die vom Autor angegebenen Analysenresultate bewegen sich zwischen 90·55 und 97·64%. Leider ist nicht vermerkt, wie hochprozentig die angewandten Benzaldehydproben an Benzoesäure waren.

Bei der Überprüfung der Methode von Houghton wurde zunächst beobachtet, daß das von ihm angewandte Reagens nicht stabil ist; bereits nach einigen Stunden scheiden sich daraus rote Kristalle aus. Verwendet man das frisch bereitete Reagens zur Analyse und nimmt man etwas Überschuß, was sich bei unbekannten Aldehydmengen nicht gut vermeiden läßt, so finden sich diese Kristalle im Niederschlag des Hydrazons, wodurch die Werte unbrauchbar werden, da sich jene auch durch Waschen mit 2 *n*-H_2SO_4 nicht entfernen lassen. Diese Kristalle wurden als 2, 4-Dinitrophenylhydrazin identifiziert, das durch Hydrolyse des Sulfats entstanden war. Schon F. Curtius und M. Mayer[13] gaben an, daß das 2, 4-Dinitrophenylhydrazin nur mit

---

[8] Analyst **51** (1926) 77; Chem. Zbl. **1926** I, 2610.

[9] O. Fernandez, L. Socias u. C. Torres, Chem. Zbl. **1932** I, 1808; O. Fernandez u. L. Socias, Chem. Zbl. **1932** II, 2497.

[10] Chem. Zbl. **1935** II, 1410.

[11] Amer. J. Pharmaz. **106** (1934) 62.

[12] Ber. Dtsch chem. Ges. **71** (1938) 744.

[13] J. prakt. Chem. [2] **76** (1907) 369.

sehr starken Säuren Salze bildet, die mit Wasser wieder zerfallen. Die aus dem Reagens von HOUGHTON nach einigen Tagen ausgefallenen Kristalle betrugen gewichtsmäßig zirka die Hälfte der aufgelösten Substanz. Es lag daher nahe, die Lösung in doppelter Verdünnung herzustellen, sodann bleibt das Reagens stabil, erst nach längerer Zeit scheiden sich einige wenige Kristalle aus, von denen vor der Analyse abfiltriert wurde. Es erwies sich in der Folge auch das angegebene Auswaschen des Niederschlages mit $2n$-H_2SO_4 als nicht notwendig, durch häufige Dekantation kann man auch mit Wasser den Überschuß des Fällungsmittels quantitativ entfernen, was anscheinend HOUGHTON nicht gelungen ist, da er angibt, der Niederschlag müsse binnen $1^1/_2$ Stunden getrocknet werden, weil er sich sonst dunkel färbt und an Gewicht zunimmt. Man kann das 2, 4-Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehyds (Schmp. 238°!) beliebig lange auf 110° erhitzen, ohne daß es sein Gewicht ändert. Die etwas abgeänderte Methode von HOUGHTON lieferte sodann sehr brauchbare Resultate. Bei den ersten Bestimmungen wurde Alkohol als Lösungsmittel benützt, bei den späteren Dioxan. Pro Millimol Aldehyd wurden 100 cm^3 eines Reagens, erhalten durch Lösen von 2·5 g Dinitrophenylhydrazin in 50 cm^3 konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit 950 cm^3 Wasser, angewendet.

a) Bestimmung des Benzaldehyds.

0·9852 g Benzaldehyd (durch Ausschütteln seiner ätherischen Lösung mit Soda und nachfolgender Destillation im Stickstoffstrom möglichst entsäuert) wurden in 100 cm^3 säurefreiem Alkohol gelöst, 50 cm^3 davon verbrauchten 0·29 cm^3 $n/10$ NaOH, was einem Säuregehalt von 0·72 % und einem Aldehydgehalt von 99·28 % entspricht. Je 5 cm^3 der Lösung wurden in 50 cm^3 Reagens einfließen gelassen, mit Wasser auf 200 cm^3 verdünnt und mechanisch gerührt. Schon nach wenigen Minuten war der Benzaldehydgeruch verschwunden und der Niederschlag setzte sich gut ab. Er wurde nach Stehenlassen über Nacht auf einen Glassintertiegel gesammelt; bei Probe I und III wurde mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen, bei den anderen nur mit Wasser unter häufiger Dekantation. Nach Prüfung der Filtrate auf Freisein von Sulfat wurde bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Nr.	Auswaage	% Benzaldehyd	% Fehler
I	0·1318	99·17	— 0·11
II	0·1319	99·24	— 0·04
III	0·1312	98·72	— 0·56
IV	0·1310	98·58	— 0·70

0·5248 *g* desselben Benzaldehyds wurden in 20 *cm*³ Dioxan gelöst, davon je 2 *cm*³ zur Analyse gebracht.

Nr.	Auswaage	% Benzaldehyd	% Fehler
I	0·1401	98·95	— 0·33
II	0·1404	99·15	— 0·13
III	0·1406	99·28	0·00
IV	0·1400	98·88	— 0·40

b) Bestimmung des o-Chlorbenzaldehyds.

Um vollständig isomerenfreien o-Chlorbenzaldehyd, der für unsere kinetischen Messungen benötigt wurde, herzustellen, wurde folgendermaßen verfahren:

o-Acettoluidid, durch dreimaliges Umkristallisieren gereinigt, Schmp. 110°, wurde mit HCl verseift, die entstandene Base nach H. ERDMANN[14] in o-Chlortoluol übergeführt. Letzteres wurde mit der berechneten Menge Brom zum o-Chlorbenzalbromid umgesetzt und dieses mit einem Gemisch von gleichen Teilen konz. H_2SO_4 und rauchender H_2SO_4 (10% SO_3) zum o-Chlorbenzaldehyd verseift. Die ätherische Lösung des gewonnenen Aldehyds wurde mit Soda entsäuert und sodann der Aldehyd im Stickstoffstrom destilliert und sofort in gewogenen Ampullen eingeschmolzen.

0·6864 *g* wurden in 20 *cm*³ Dioxan gelöst, 10 *cm*³ verbrauchten 0·11 *cm*³ *n*/10 NaOH, das entspricht einem Säuregehalt von 0·50 %

[14] Liebigs Ann. Chem. **272** (1893) 145.

und einem Aldehydgehalt von 99·50%. Je 2 cm^3 obiger Lösung wurden ebenso analysiert wie vorhin der Benzaldehyd, nur mußte hier länger gerührt werden, bis sich der Niederschlag gut absetzte.

Nr.	Auswaage	% Chlorbenzaldehyd	% Fehler
I	0·1548	98·81	— 0·69
II	0·1551	99·02	— 0·48
III	0·1546	98·70	— 0·80
IV	0·1553	99·13	— 0·37

c) Bestimmung des m-Chlorbenzaldehyds.

m-Nitrobenzaldehyd wurde wiederholt aus Äther umkristallisiert, bis er konstant bei 59° schmolz. Aus diesem wurde nach H. ERDMANN und E. SCHWECHTEN[15] m-Chlorbenzaldehyd hergestellt.

0·7259 g wurden in 20 cm^3 Dioxan gelöst, 10 cm^3 dieser Lösung verbrauchten 0·19 cm^3 $n/10$ NaOH, dies entspricht einem Säuregehalt von 0·82% und einem Aldehydgehalt von 99·18%. Je 2 cm^3 der Lösung wurden analysiert:

Nr.	Auswaage	% Chlorbenzaldehyd	% Fehler
I	0·1636	98·79	— 0·39
II	0·1635	98·72	— 0·46
III	0·1639	98·97	— 0·21
IV	0·1636	98·79	— 0·39

d) Bestimmung des p-Chlorbenzaldehyds.

0·8050 g reinsten Aldehyds (Schmp. 51°) wurden in 20 cm^3 Dioxan gelöst. 10 cm^3 davon verbrauchten keine Lauge. Je 2 cm^3 wurden analysiert:

[15] Liebigs Ann. Chem. **260** (1890) 59.

Nr.	Auswaage	% Chlorbenzaldehyd	% Fehler
I	0·1828	99·51	— 0·49
II	0·1831	99·68	— 0·32
III	0·1825	99·38	— 0·62
IV	0·1833	99·79	— 0·21

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß diese Methode sehr brauchbare Werte liefert, die nur um weniges zu tief liegen, was auf eine Oxydation während der Bestimmung zurückzuführen ist.

e) Über die 2, 4-Dinitrophenylhydrazone.

Von den so erhaltenen 2, 4-Dinitrophenylhydrazonen sind bisher beschrieben: das Hydrazon des Benzaldehyds von CURTIUS und DEDICHEN[16] mit Schmp. 235° und von PURGOTTI und CIUSA[17] mit Schmp. 203°; das Hydrazon des o-Chlorbenzaldehyds von K. MACBETH und R. PRICE[18] mit Schmp. 209° und von A. PICCARD und L. MAYLAN[19] mit Schmp. 213·6°.

Bei der Fällung ergaben alle vier untersuchten Aldehyde hellgelbe amorphe Niederschläge. Sie wurden aus Xylol umgelöst, es zeigte sich, daß die sich bildenden Kristalle in der Farbe gut voneinander zu unterscheiden sind. Der Mischschmelzpunkt mit der amorphen Substanz ergab selbstverständlich keine Depression. Anbei eine Zusammenstellung über diese vier Substanzen:

2, 4-Dinitrophenylhydrazon des	Farbe	Schmelzpunkt (korr.)
Benzaldehyds	rotgelb	238° C
o-Chlorbenzaldehyds	ziegelrot	209° C
m-Chlorbenzaldehyds	bordeauxrot	248° C
p-Chlorbenzaldehyds	hellbraun	264° C

[16] J. prakt. Chem. [2] **50** (1895) 264.
[17] Gazz. chim. Ital. **24** I (1894) 565.
[18] J. chem. Soc. London **1935**, 151.
[19] Americ. J. Pharmac. **105** (1933) 381.

2·133 *mg* Sbst. (Metaprodukt): 0·340 *cm*³ N (23°, 728 *mm*)

$C_{13}H_9O_4N_4Cl$. Ber. N 17·47.
Gef. „ 17·61.

2·617 *mg* Sbst. (Paraprodukt): 0·404 *cm*³ N (15°, 728 *mm*).

Gef. N 17·54.

Zusammenfassung.

Eine von R. E. HOUGTHON[11] angegebene Analysenvorschrift zur Bestimmung von Aldehyden wurde in obiger Arbeit verbessert und sodann als sehr genaues Verfahren erkannt, welches, wie nachfolgend berichtet, bei kinetischen Messungen ausgezeichnete Dienste leistet.

Über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion

Von

A. Eitel und G. Lock[1]

Aus dem Institut für organische Chemie und organische Technologie der Technischen Hochschule Graz und aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 19. 6. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 6. 1939)

Die Disproportionierung der Aldehyde mit Alkalien zu Carbonsäure und Alkohol ist eine charakteristische Aldehydreaktion. Bei Aldehyden, deren funktionelle Gruppe an einem primären oder sekundären Kohlenstoffatom hängt, läuft meistens neben der Cannizzaro-Reaktion mit viel größerer Geschwindigkeit eine Aldolkondensation einher, so daß mengenmäßig erstere in den Hintergrund tritt.[2] Aromatische Aldehyde vom Typus des Benzaldehyds, bei denen die Funktion an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, geben mit Ätzalkalien Disproportionierung in besonders glatter Weise. Eine Ausnahme machen nur Polyhalogen- und Polynitro-Benzaldehyde, die in 2, 6- bzw. in 2, 4- und 2, 6-Stellung substituiert sind, denn diese geben, ähnlich der Chloralspaltung, glatte Trennung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung unter Bildung von Ameisensäure[3] und weiters jene Oxybenzaldehyde, die die Hydroxylgruppe in o- oder p-Stellung zur Aldehydgruppe besitzen, denn diese bleiben mit Ätzalkalien entweder unverändert oder gehen unter stärkeren Bedingungen glatt in Oxybenzoesäure und Wasserstoff über; m-Oxybenzaldehyd hingegen gibt glatt Cannizzaro-Reaktion.[4] Auch bei katalytisch angeregten Cannizzaro-Reaktionen konnten M. Delepine und A. Horeau[5] Wasserstoffentwicklung und Säurebildung wahrnehmen.

Kinetische Untersuchungen über diese Disproportionierung sind bereits mehrfach durchgeführt worden. C. Pomeranz[6] arbeitet

---

[1] A. Eitel, Dissert. Techn. Hochsch. Graz 1938.

[2] A. v. Lieben, Mh. Chem. **22** (1901) 289.

[3] G. Lock, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1527, 1759; **68** (1935) 1505; **69** (1936) 2253.

[4] G. Lock, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1177.

[5] Compt. rend. **204** (1937) 1605 [Chem. Zbl. (1937) II 4193].

[6] Mh. Chem. **21** (1900) 389.

mit Benzaldehyd in 75%igem Äthylalkohol bei 30° und findet bei rasch verlaufenden Reaktionen, also in konz. Lösung und namentlich am Anfang eine bessere Konstanz für eine *tetra*-molekulare Reaktion, in verdünnteren Lösungen hingegen ergibt sich bei den *tri*-molekularen Konstanten Übereinstimmung. H. und A. EULER[7] untersuchen Formaldehyd und fassen die Disproportionierung als bimolekularen Vorgang auf. G. BIRSTEIN und N. LOBANOW[8] stellen dagegen fest, daß dieses Ergebnis nicht einwandfrei ist, weil bedeutende Überschüsse an Formaldehyd verwendet worden sind. Ferner bildet sich während der Reaktion Methylalkohol, der einen Rückgang des Dissoziationsgrades der Natronlauge zur Folge hat. Sie arbeiten daher mit äquivalenten Mengen Aldehyd und Alkali und überschüssigem Methylalkohol bei 40° und weisen dabei einen *tri*-molekularen Mechanismus nach. Zu bemerken ist, daß bei obigen drei Arbeiten lediglich die Alkalikonzentration verfolgt worden ist, so daß sich keine bestimmte Aussage darüber machen läßt, ob tatsächlich nur die Disproportionierung allein gemessen worden ist.

E. L MOLT[9] arbeitet bei 30° und 100° in 50- und 100%igem Methylalkohol und findet die beste Konstanz für eine *tri*-molekulare Reaktion. Allerdings muß er eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Anfangskonzentration des Aldehydes und der Lauge feststellen, was er darauf zurückführt, daß er bei starken Konzentrationsänderungen nicht mehr in demselben Milieu arbeitet. Letztere Beobachtung gilt für die Messungen in 100%igem Methylalkohol, bei den Versuchen mit 50%igem Methylalkohol hat er keine Konzentrationsänderungen durchgeführt. J. J. BLANKSMA und W. H. ZAAIJER[10] setzen die Untersuchungen E. L. MOLTs fort und bestätigen die *tri*-molekulare Reaktionsordnung.

K. H. GEIB[11] wählt, um jeden störenden Einfluß des Lösungsmittels auszuschalten, zur Untersuchung einen ziemlich wasserlöslichen Aldehyd, das Furfurol, bestimmt die Konstanten bei verschiedenen Temperaturen, veränderte die Konzentrationen und errechnet Konstanz für eine *vier*-molekulare Reaktion. A. WEISS-

---

[7] Ber. Dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 2551.
[8] Z. anorg. allg. Chem. **160** (1927) 377.
[9] Dissert. Leiden 1934; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 233.
[10] Rev. Trav. chim. Pays-Bas **57** (1938) 727.
[11] Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 41.

BERGER und R. HAASE[12] untersuchen verschieden substituierte Benzaldehyde in Lösungen von 75%igem Äthylalkohol bei 30°, allerdings ohne die Aldehydkonzentrationen zu ermitteln, und geben die Viertelwertszeiten an.

In vorliegender Arbeit werden am Beispiel des Benzaldehydes und der drei Monochlor-benzaldehyde die Geschwindigkeitskonstanten der Cannizzaro-Reaktion unter Variierung der Ausgangskonzentrationen und der Temperaturen bestimmt und daraus die Ordnung der Reaktion, die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten berechnet. Für kinetische Messungen sind bisher wäßriges und alkoholisches Alkali verwendet worden. Für die genannten Aldehyde kommt wäßriges Alkali wegen zu geringem Lösungsvermögen nicht in Betracht, während mit äthylalkoholischem Alkali zum Teil Acetaldehyd gebildet wird, der Aldolkondensation eingeht, wodurch die Aldehydkonzentrationen weit mehr abnehmen, als der Cannizzaro-Reaktion entspricht.[9] Bei Verwendung methylalkoholischen Alkalis vermeidet man diese Nebenreaktion, denn der dabei entstehende Formaldehyd disproportioniert sofort zu Methylalkohol und Ameisensäure, welch letztere analytisch erfaßt werden kann. Allerdings hat 100%iger Methylalkohol den Nachteil, daß er infolge seiner hemmenden Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei starken Konzentrationsänderungen jeweils andere Bedingungen vorliegen läßt, worauf die von E. L. MOLT[9] gefundene Abhängigkeit der Konstante von der Konzentration zurückzuführen ist.

Für unsere Versuche haben wir *Dioxan* verwendet[13], das sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt und für die Aldehyde ein genügend großes Lösungsvermögen besitzt, so daß es auch in wäßriger Verdünnung angewandt werden kann. Zu diesem Zweck muß das käufliche Dioxan erst gereinigt werden; als Verunreinigungen kommen Aldehyde, Acetale, Peroxyde, Säuren und Ester in Betracht, der Schmp. beträgt meist 8—9°. Als Hauptverunreinigung gilt das isomere Glykolacetal, das nach E. EIGENBERGER[14] durch Kochen mit Salzsäure und Entfernung des Acetaldehyds abgetrennt wird. Reinheitskriterium ist der Schmp., der von verschiedenen Autoren mit 11—13°[15], meist aber mit 11·78 bis 11·85° angegeben wird. Wir reinigten das Dioxan zunächst

[12] J. chem Soc. London **1934**, 535.

[13] Die Anregung, Dioxan zu verwenden, verdanken wir Prof. F. BÖCK (Wien).

[14] J. prakt. Chem. (2) **130** (1931) 75.

[15] Ber. Dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2633.

nach den Angaben von E. EIGENBERGER[14], es zeigt sich jedoch, daß dies nicht genügt, denn mittels 2, 4-Dinitrophenylhydrazin kann noch Aldehyd und nach Kochen mit Natronlauge noch Chlorion nachgewiesen werden. Im Versuchsteil ist die weitere Reinigung dieses Produktes bis zu einem Schmp. 11·80°±0·01° beschrieben. Einfacher ist die Reinigung, wenn man von einem vorgereinigten Produkt, z. B. Exluan 06 (Haardt u. Co., Düsseldorf) ausgeht, das bereits Schmpp. von 11·55—11·63° (an zwei verschiedenen Präparaten gemessen) zeigt. Für uns ist die Laugenbeständigkeit des Dioxans besonders wichtig und stellt, wie die im Versuchsteil angegebene Tafel zeigt, ein Reinheitskriterium dar. Reinstes Dioxan wird von verd. Natronlauge kaum nachweisbar angegriffen.

Nach Abschluß unserer Untersuchungen ist eine Arbeit von K. HESS und H. FRAHM[16] erschienen, die sich ebenfalls mit der Reinigung des Dioxans befassen und seine Eignung zu exakten Messungen prüfen. Sie beginnen die Reinigung wieder mit Salzsäure, destillieren mit Natrium und fügen ein mehrmaliges fraktioniertes Ausfrieren an, wonach ebenfalls der Schmp. 11·80° beobachtet wird. Bei reineren Sorten entfällt die Salzsäurebehandlung. K. HESS und H. FRAHM finden weiters, daß Dioxan mit Luftsauerstoff unter Bildung von Peroxyden reagiert und daß dies die Ursache der bisher mehrfach beobachteten Unbeständigkeit ist. Reines Dioxan, unter Luftabschluß aufbewahrt, ist vollkommen beständig.

Wie bereits darauf hingewiesen, besteht keine Klarheit darüber, welcher Ordnung die Cannizzaro-Reaktion unterliegt. Ja es wäre auch denkbar, daß infolge der Kompliziertheit der Reaktion überhaupt kein einfaches Gesetz festzustellen ist. Am plausibelsten erschienen wohl die Ergebnisse von K. H. GEIB[11], der erstens in wäßrigem, also dem idealsten Medium, arbeitet, und zweitens die Konzentrationen sowohl der Lauge als auch des Aldehyds weitgehend variiert.

Jedenfalls müssen zunächst die Konstanten auf 2-, 3- und 4-molekulare Reaktion bezogen werden. (Besser bezeichnet man allerdings die 4-molekularen Konstanten nach K. H. GEIB als biquadratisch, da der Autor nicht vom Zusammenprall vierer Moleküle spricht, sondern von einer bimolekularen Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht.)

---

[16] Ber. Dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2627.

Die Konstanten werden auf den Aldehyd bezogen, will man die Laugenkonstanten daraus errechnen, so muß man die gefundenen Werte bloß durch 2 dividieren.

Folgende Formeln werden verwendet:

a) Bezogen auf biquadratische Reaktion.

Bezeichnet man mit a die Anfangskonzentration der Lauge, mit b die des Aldehyds, mit a_n und b_n die laufenden Konzentrationen, mit t_n die gemessenen Zeiten, mit d die Differenz $2a-b$, die während des ganzen Versuches konstant bleiben soll, so erhält man:

$$Ak_4 = \frac{4}{d^2(t_2-t_1)}\left[\frac{1}{2a_2} - \frac{1}{2a_1} + \frac{1}{b_2} - \frac{1}{b_1} + \frac{2}{d}\,ln\,\frac{b_2 a_1}{a_2 b_1}\right].$$

Ist $2a$ von b um nicht viel verschieden, so nähert sich der Quotient $\frac{b_2 a_1}{a_2 b_1}$ an 1, der Logarithmus an 0. Obige Formel ist dann nicht brauchbar, wohl aber eine Gleichung, die sich aus der vorigen durch Reihenentwicklung ergibt:

$$\frac{Ak_4 \cdot t}{4} = \left(\frac{1}{2a}\right)^3\left[\frac{1}{3} + \frac{2}{4}\left(\frac{d}{2a}\right) + \frac{3}{5}\left(\frac{d}{2a}\right)^2 + \frac{4}{6}\left(\frac{d}{2a}\right)^3 + \frac{5}{7}\left(\frac{d}{2a}\right)^4 + \ldots\right] + C$$

$$\frac{Ak_4 \cdot t_n}{4} = A_n + C;\ \text{daraus}$$

$$Ak_4 = \frac{4(A_2 - A_1)}{t_2 - t_1}.$$

Im Sonderfalle für $b = 2a$ erhält man:

$$Ak_4 = \frac{4}{3(t_2 - t_1)}\left[\left(\frac{1}{2a_2}\right)^3 - \left(\frac{1}{2a_1}\right)^3\right].$$

b) Berechnet auf trimolekulare Reaktion.

$$Ak_3 = \frac{2}{d^2(t_2 - t_1)}\left[\frac{d(b_1 - b_2)}{b_1 b_2} + ln\,\frac{b_2 a_1}{a_2 b_1}\right]$$

$$\frac{Ak_3 \cdot t}{2} = \left(\frac{1}{2a}\right)^2\left[\frac{1}{2} + \frac{2}{3}\left(\frac{d}{2a}\right) + \frac{3}{4}\left(\frac{d}{2a}\right)^2 + \frac{4}{5}\left(\frac{d}{2a}\right)^3 + \frac{5}{6}\left(\frac{d}{2a}\right)^4 + \ldots\right] - \frac{1}{d^2} + C$$

$$\frac{Ak_3 \cdot t_n}{2} = A'_n - \frac{1}{d^2} + C;\ \text{daraus:}\ Ak_3 = \frac{2(A'_2 - A'_1)}{t_2 - t_1}$$

$$Ak_3 = \frac{1}{t_2 - t_1}\left[\left(\frac{1}{2a_2}\right)^2 - \left(\frac{1}{2a_1}\right)^2\right]\ (\text{für } b = 2a).$$

c) Berechnet auf bimolekulare Reaktion.

$$Ak_2 = \frac{2}{d(t_2 - t_1)}\,ln\,\frac{a_2 b_1}{a_1 b_2}$$

$$\frac{{}_Ak_2 \cdot t}{2} = \frac{1}{2a}\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{d}{2a}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{d}{2a}\right)^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{d}{2a}\right)^3 + \frac{1}{5}\left(\frac{d}{2a}\right)^4 + \ldots\right] + C$$

$$\frac{{}_Ak_2 \cdot t_n}{2} = A''_n + C; \text{ daraus: } {}_Ak_2 = \frac{2(A''_2 - A''_1)}{t_2 - t_1}$$

$${}_Ak_2 = \frac{2}{t_2 - t_1}\left[\frac{1}{2a_2} - \frac{1}{2a_1}\right] \text{ (für } b = 2a\text{).}$$

Aus den Versuchen I—V ist aus dem Gang der Konstanten noch nicht klar ersichtlich gewesen, welche Reaktionsordnung vorliegt, deshalb sind am Beispiel des Benzaldehyds verschiedene Ausgangskonzentrationen gewählt worden. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	a_0	b_0	${}_Ak_4$	${}_Ak_3$	${}_Ak_2$
I	0·1902	0·3420	$2{\cdot}38 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}78 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}08 \cdot 10^{-2}$
II	0·1596	0·3577	$2{\cdot}77 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}72 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$
VI	0·0885	0·1894	$4{\cdot}56 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}53 \cdot 10^{-2}$	$5{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$
VII	0·2322	0·2133	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-1}$	$4{\cdot}05 \cdot 10^{-2}$	$7{\cdot}02 \cdot 10^{-3}$
VIII	0·0852	0·4251	$5{\cdot}13 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}33 \cdot 10^{-2}$

Daraus geht nun eindeutig hervor, daß die Bruttoreaktion der Cannizzaro-Reaktion unter obigen Bedingungen, also gemessen am Benzaldehyd, in 50% Dioxan als *trimolekular* aufzufassen ist. Als Mittelwert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhält man demnach:

$${}_Ak_3 = 0{\cdot}0370 \pm 0{\cdot}0011 \text{ (Temp.} = 100^0\,\text{C).}$$

Eine Bemerkung muß hier noch angeführt werden. Die berechneten Konstanten wurden auf die Ausgangszeit $t = 0$ bezogen. Dagegen kann eingewendet werden, daß es exakter sei, die Konstanten schrittweise zu berechnen; denn es ist klar, ist der erste Wert fehlerhaft, so müßten alle weiteren mit Fehlern behaftet sein. Bei der schrittweisen Berechnung kommen aber andererseits — insbesonders dann, wenn die Differenzen $b_n - b_{n+1}$ und $a_n - a_{n+1}$ sehr klein sind — die Versuchsfehler stärker zum Ausdruck.

In der Folge sind auch die schrittweisen Berechnungen angeführt, es muß aber bei einzelnen Werten scharfe Kritik angelegt werden und mitunter müssen solche Werte verworfen werden. Beispielsweise ist bei Versuch I $\frac{b_0 - b_6}{a_0 - a_6} = 1{\cdot}97$. aber $\frac{b_5 - b_6}{a_5 - a_6} = 2{\cdot}57$, d. h., bezieht man auf den Ausgangswert, so ist der Versuchsfehler vernachlässigbar, nicht aber mehr, wenn man die Zeitdifferenz $t_6 - t_5$

heranzieht. Bei Versuch II ist das Mittel der $\frac{b_3 - b_n}{a_3 - a_n} = 2{\cdot}54$; $\frac{b_4 - b_5}{a_4 - a_5} = 1{\cdot}98$, die Werte b_4 oder a_4 sind mit Fehlern behaftet, daher kann man auf $t_5 - t_4$ nicht mehr beziehen, und ähnliche Beispiele mehr.

Schrittweise Berechnungen: ${}_Ak_3 \cdot 10^2$

Versuch:	I	II	VI	VII	VIII
	3·76	3·74	3·62	4·23	3·59
	3·72	3·79	3·78	4·09	3·59
	4·07	4·15	3·26	3·80	3·26
	4·12	3·20	3·91	4·02	(2·39)?
	3·44	(2·56)?	(2·76)?	3·88	(2·61)?
	(2·53)?	—	(2·45)?	4·10	—
Mittel:	3·82	3·72	3·64	4·02	3·48

Daraus ergibt sich für:

${}_Ak_3 = 0{\cdot}0374 \pm 0{\cdot}0009$, also identisch mit dem vorhin berechneten Werte.

Nachdem nunmehr festgestellt worden ist, daß trimolekularer Reaktionsmechanismus vorliegt, werden in den folgenden Versuchen nur mehr die ${}_Ak_3$ berechnet.

Wie bereits vermerkt, hat der eine von uns gefunden[3], daß bei einer Reihe von substituierten Benzaldehyden beim Behandeln mit Alkali keine Cannizzaro-Reaktion stattfindet, sondern Abspaltung von Wasserstoff unter Säurebildung oder Abspaltung von Ameisensäure unter Kohlenwasserstoffbildung. Was die letztere Reaktion anbetrifft, so kann bei einem Versuch am o-Chlorbenzaldehyd bei 100°C eine geringe Abweichung vom Verhältnis Aldehyd : Lauge festgestellt werden. Es erweist sich, daß eine kleine Menge Ameisensäure sich gebildet hat, welche im Versuch V quantitativ nach H. Franzen und F. Egger[17] in Form von Kalomel bestimmt worden ist. Zu diesem Zwecke wird die titrierte Lösung der Alkaliprobe mit einem Körnchen Soda versetzt, der Aldehyd mittels Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit 5 cm^3 der angegebenen Sublimatlösung versetzt und 4 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Der Niederschlag wird am nächsten Tage im Glassintertiegel gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Es wird weiters untersucht, ob auch bei der Cannizzaro-Reaktion des Benzaldehyds Ameisensäure als Nebenprodukt auftritt. Es werden von den Versuchen VI bis VIII die Lösungen, in denen Alkali bestimmt worden ist, gesammelt, vom Aldehyd getrennt, der Rückstand auf 20 cm^3 eingedampft, angesäuert, von der Benzoesäure abfiltriert, mit Soda alkalisch gemacht und zur Trockene eingedampft. Von

[17] J. prakt. Chem. (2) **83** (1911) 323.

diesem Pulver ist qualitativ auf das Vorhandensein von Formiat mittels der Methoden von J. Schmidt[18], F. Krauss und H. Tampke[19] und H. Fincke[20] geprüft worden. Alle diese Proben sind schwach positiv ausgefallen.

Die Auswertung der Meßresultate des Versuches V wird so durchgeführt, daß die jeweilige Zunahme an Ameisensäure von den Differenzen der Laugen- als auch Aldehydkonzentrationen subtrahiert wird, es muß die Beziehung gelten:

$$\frac{(b_0 - b_n) - (c_n - c_0)}{(a_0 - a_n) - (c_n - c_0)} = 2 \text{ oder einfacher, wenn}$$

$a_0 + c_0 = a'_0$; $b_0 + c_0 = b'_0$; $a_n + c_n = a'_n$; $b_n + c_n = b'_n$

$$\frac{b'_0 - b'_n}{a'_0 - a'_n} = 2, \text{ ebenso } d = 2a'_n - b'_n.$$

In den Formeln ersetzt man die a_n und b_n durch a'_n und b'_n, das sind diejenigen Konzentrationen, die sich ergeben hätten, wäre keine Nebenreaktion verlaufen.

In nachstehender Tabelle sind sämtliche gefundenen Werte zusammengestellt:

	60°	80°	100°
Benzaldehyd	$7{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$
o-Chlorbenzaldehyd . .	$2{\cdot}93 \cdot 10^{-2}$	$6{\cdot}05 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}14 \cdot 10^{-1}$
p-Chlorbenzaldehyd . .	$6{\cdot}03 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}18 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}14 \cdot 10^{-1}$
m-Chlorbenzaldehyd . .	$2{\cdot}60 \cdot 10^{-1}$	$4{\cdot}95 \cdot 10^{-1}$	$8{\cdot}45 \cdot 10^{-1}$

Daraus ist ersichtlich, daß das Chloratom in allen Stellungen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft, und zwar in der Reihenfolge ortho-, para-, meta. E. L. Molt[9] hat eine solche Beschleunigung am p-Chlorbenzaldehyd festgestellt. A. Weissberger und R. Haase[12] fanden bei der Disproportionierung der Monochlorbenzaldehyde raschere Reaktion der meta- und para-Produkte, stellten jedoch einen Orthoeffekt bei o-Chlorbenzaldehyd fest, welch letzterer Befund hier nicht bestätigt werden kann.

Vor Berechnung der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten wird noch untersucht, ob die allgemein gültigen Regeln daß die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-

[18] G. Klein, Handb. d. Pflanzenanalyse II, Spez. Anal. I, 376.
[19] Chem.-Ztg. **45** (1921) 521.
[20] Ztschr. Unters. Nahrg. u. Genußm. **25** (1913) 386.

konstanten mit zunehmender Temperatur abnehme[21], und daß von zwei analogen Reaktionen die langsamere stärker temperaturabhängig sei[22], erfüllt sind. Die folgende Zusammenstellung bestätigt diese beiden Regeln.

	Benzaldehyd	o-Chlorbenz.	p-Chlorbenz.	m-Chlorbenz.
$\frac{k_{100}}{k_{80}}$	2·12	1·89	1·81	1·71
$\frac{k_{80}}{k_{60}}$	2·45	2·05	1·96	1·90
$\frac{k_{100}}{k_{60}}$	5·18	3·88	3·55	3·26

Aus der Beziehung von S. ARRHENIUS[23] über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$ln\,k = -\frac{A}{T} + J$$

erhält man durch Gleichsetzen von $A = \frac{q}{R}$ und $J = ln\,\alpha$ die Beziehung:

$$k = a \cdot e^{-\frac{q}{RT}}.$$

Obige Gleichung kann aus der NERNSTschen Reaktionsisochore abgeleitet werden[24], wodurch die Konstanten q und α thermodynamische Bedeutung erlangen. q, von der Dimension einer Energie, wird als Aktivierungsenergie bezeichnet, α als Aktionskonstante. A. und R. SKRABAL[21] setzen sich mit der Zweckmäßigkeit der Berechnung der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten auseinander. Bei den von ihnen untersuchten Hydrolysegeschwindigkeiten der Enoläther haben sie gefunden, daß die Konstanten q und α weniger konstant seien als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. In derselben Arbeit wird aber darauf hingewiesen, daß sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur mit Hilfe einer dreikonstantigen Formel, beispielsweise der von VAN T'HOFF, sehr gut ausdrücken läßt.

[21] A. u. R. SKRABAL, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 449.

[22] Vgl. Parameterregel von A. SKRABAL, Mh. Chem. **37** (1916) 495.

[23] Z. physik. Chem. **4** (1889) 233.

[24] W. HÜCKEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1517; Theoret. Grundlagen d. org. Chem. 2. Aufl. II. Bd. S. 204.

$$ln\,k = -\frac{A}{T} + CT + J.$$

Unter der Annahme, daß sich q und $ln\,\alpha$ mit der Temperatur weniger ändern als $ln\,k$, errechnete A. SKRABAL[25, 21] sodann mit Hilfe der obigen Gleichung die sogenannten differentialen Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten:

$$q = (A + CT^2) \cdot R$$
$$ln\,\alpha = J + 2\,CT.$$

Wählt man nun die Meßtemperaturen derart, daß sie eine arithmetische Reihe bilden, so kann man nach einem Rechenverfahren von obigem Autor[25] diese drei Konstanten sehr einfach berechnen.

Ausführung der Berechnung.

q in Kalorien, α in Min.$^{-1}$. (Mol./Liter)$^{-2}$.

a) Beispiel des Benzaldehyds.

$T_2 - T_1$	373—353	373—333	353—333
q	9785	10134	10444
$ln\,\alpha$	9·92	10·76	10·84

$$ln\,k = -\frac{8023{\cdot}6}{T} - 0{\cdot}023496\;T + 26{\cdot}979,$$

daraus die differentialen Größen berechnet:

T	373	353	333
q	9438	10115	10755
$ln\,\alpha$	9·45	10·39	11·33

b) Beispiel des o-Chlorbenzaldehyds.

$T_2 - T_1$	373—353	373—333	353—333
q	8281	8376	8460
$ln\,\alpha$	9·01	9·13	9·25

$$ln\,k = -\frac{5017{\cdot}2}{T} - 0{\cdot}006422\;T + 13{\cdot}675.$$

T	373	353	333
q	8185	8370	8545
$ln\,\alpha$	8·88	9·14	9·40

[25] Mh. Chem. **63** (1933) 23.

c) Beispiel des p-Chlorbenzaldehyds.

$T_2 - T_1$	373—353	373—333	353—333
q	7781	7812	7834
$ln\alpha$	8·97	9·00	9·05

$$ln\, k = -\frac{4169{\cdot}0}{T} - 0{\cdot}001894\, T + 10{\cdot}342.$$

T	373	353	333
q	7753	7807	7859
$ln\alpha$	8·93	9·01	9·08

d) Beispiel des m-Chlorbenzaldehyds.

$T_2 - T_1$	373—353	373—333	353—333
q	6988	7266	7513
$ln\alpha$	9·27	9·65	10·19

$$ln\, k = -\frac{5981{\cdot}5}{T} - 0{\cdot}01869\, T + 22{\cdot}837.$$

T	373	353	333
q	6713	7252	7761
$ln\alpha$	8·90	9·65	10·39

Aus den so gewonnenen Zahlen ist ersichtlich, daß bei den vier untersuchten Aldehyden die größere Geschwindigkeit auf eine kleinere Aktivierungsenergie hinweist. Bei den Aktionskonstanten kann kein solcher Zusammenhang vermerkt werden, ja die $ln\,\alpha$ kann man in erster Annäherung gleichsetzen, bildet man aber die Numeri, so sind die α mehr temperaturabhängig als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Zusammenfassung.

Zum Zwecke der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Cannizzaro-Reaktion an aromatischen Aldehyden ist eine neue Methode ausgearbeitet worden. Als geeignetes Medium, welches jeden störenden Einfluß des Lösungsmittels ausschaltet, wird 50% wäßriges Dioxan verwendet. Die Abnahme der Alkalikonzentration wird durch Titration festgestellt, die der Aldehydkonzentration durch Wägung als 2, 4-Dinitrophenylhydrazon.

Nach der Methode der Variierung der Ausgangskonzentrationen ist die Ordnung der Cannizzaro-Reaktion am Benzaldehyd als *tri*-molekular festgestellt worden. Die Untersuchungen sind am Benzaldehyd und den 3 Monochlorbenzaldehyden bei 3 Meßtemperaturen ausgeführt worden. Das Chloratom beschleunigt danach in allen Stellungen die Reaktionsgeschwindigkeit. Die aus den Temperaturabhängigkeiten errechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten weisen darauf hin, daß die rascher verlaufende Reaktion die geringere Aktivierungsenergie benötigt.

Experimenteller Teil.

Reinigung des Dioxans.

450 *g* Rohdioxan werden 4 Stunden mit 45 cm^3 0·1 *n*-Salzsäure gekocht, mit 6%iger Natronlauge neutralisiert, von einem geringen Niederschlag abgetrennt, mit 15 *g* Natriumhydroxyd und soviel Wasser versetzt, daß gerade Lösung eintritt und 10 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Sodann wird mit festem Natriumhydroxyd das Dioxan abgetrennt, mit Ätzkali getrocknet, sodann 14 Stunden über Natrium gekocht. Von dem entstandenen Niederschlag wird abgenutscht und unter Anwendung einer Kolonne fraktioniert über Natrium destilliert, wobei die Vorlagen durch Chlorcalciumröhren vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden: 113 *g* Vorlauf (Schmp. 11·08°) und 293 *g* Hauptfraktion (Schmp. 11·63°). Aus dem Vorlauf können durch nochmaliges Destillieren über Natrium und nachfolgende Fraktionierung noch 57 *g* (Schmp. 11·73°) gewonnen werden. Diese gesamten 350 *g* werden solange über Natrium gekocht, bis am Natrium keine Gasentwicklung mehr wahrzunehmen ist, und wie oben fraktioniert: 342 *g* (Schmp. 11·75°). Zur letzten Reinigung wird Dioxan von diesem Reinheitsgrad oder bereits vorgereinigtes käufliches Produkt (Exluan 06) mit 15 *g* Natriumhydroxyd und soviel Wasser versetzt, daß gerade Lösung eintritt, 8 Stunden gekocht und sodann wie oben aufgearbeitet. Als Mittelfraktion werden 252 *g* reinstes Dioxan vom Schmp. 11·80 ± 0·01 erhalten.

Über die Beständigkeit des Dioxans.

Nach sechsmonatlichem Stehenlassen reinsten Dioxans in einer Stöpselflasche über Natrium verlaufen die Peroxydreaktionen nach A. Riechе[26] und K. Hess und H. Frahm[15] noch immer negativ. Zur Prüfung der Laugenbeständigkeit wurden einige Dioxansorten in 50%iger wäßriger Lösung bei etwa 0·1 bis 0·2 *n* Alkalität in zugeschmolzenen Ampullen auf 80—100° erhitzt. Angegebene Konzentration: Mol/L Natriumhydroxyd (s. umstehende Tabelle).

Löslichkeit der Aldehyde im System Wasser-Dioxan-Natriumhydroxyd.

Die Löslichkeit des Benzaldehydes und der 3 Monochlorbenzaldehyde ist größenordnungsmäßig bestimmt worden. Benzaldehyd löst sich in 50%igem Dioxan bis zu 0·67 Mol/L; in dieser Lösung sind aber höchstens 0·03 Mol/L Natriumhydroxyd löslich. Natriumhydroxyd löst sich in 50%igem Dioxan bis zu 0·5 Mol/L,

[26] Z. angew. Chem. **44** (1931) 896.

Zeit in Stunden	Exluan 06	Dioxan (Schmp. 11·4°)	Dioxan *reinst* bei		
	bei 80°	bei 80°	80°	100°	100°
0	0·0928	0·1063	0·0970	0·2276	0·2094
3				0·2276	0·2090
4				0·2274	0·2074
5	0·0906	0·1039	0·0963	0·2264	
6	0·0902	0·1041		0·2262	0·2068
8		0·1026	0·0958		0·2062
9	0·0897				
10			0·0962		
11	0·0888				
14			0·0957		

in dieser Lösung sind höchstens 0·1 Mol Benzaldehyd löslich. Neben 0·4 Mol/L Benzaldehyd lösen sich in 50%igem Dioxan 0·25 Mol/L Natriumhydroxyd. Bei den 3 Monochlorbenzaldehyden ergeben sich untereinander ungefähr die gleichen Zahlen, in 50%igem Dioxan lösen sich 0·17 Mol/L Aldehyd, neben 0·2 Mol/L Natriumhydroxyd.

Ausführung der kinetischen Messungen.

Über die Herstellung und Reinheit der verwendeten Aldehyde wird gleichzeitig mit ihrer quantitativen Bestimmung mittels 2, 4-Dinitrophenylhydrazin anderen Ortes[27] berichtet. Es ist nicht notwendig, von vollständig säurefreien Aldehyden auszugehen, denn die erste Bestimmung wird erst nach der Zeit, nach der die Reaktionsflüssigkeiten die Arbeitstemperatur angenommen haben, durchgeführt. Es werden Aldehyde verwendet, deren Säuregehalt unter 1% liegt. Dioxan wird stets die gleiche Raummenge zugesetzt, damit seine hemmende Wirkung immer gleich groß ist. Von Bedeutung erweist sich, daß die zugefügte Natronlauge und das Wasser hinreichend von Kohlensäure frei sind, sonst scheidet sich aus dem 50%igen Dioxan leicht Soda aus, was einen Pipettenfehler hervorruft. Die Natronlauge wird in Form von Sörrensenscher Öllauge[28] zugefügt, das Wasser durch Auskochen und nachfolgendem Schutz vor Luftkohlensäure vorbereitet.

Die entsprechende Menge Aldehyd, die bei Flüssigkeiten in Ampullen bereitgestellt worden ist, wird durch Zerschlagen letzterer in einer gemessenen Menge Dioxan gelöst, in einen 100 cm^3-Meßkolben gebracht, mit der auf 50 cm^3 fehlenden Menge Dioxan nachgespült und mit Wasser nachgewaschen. Hierauf wird mit einer in 0·01 cm^3 geteilten Pipette die entsprechende Menge Öllauge zugesetzt und mit Wasser auf 100 cm^3 aufgefüllt. Nach Durchmischung wird in ausgedämpfte und getrocknete Ampullen von 14—15 cm^3 Inhalt bis fast an den Rand

[27] Mh. Chem. **72** (1939) 385, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **148** (1939) 83.
[28] F. Pregl, Quantitative organ. Mikroanalyse, 3. Aufl., 1930, S. 127.

gefüllt. Nach dem Zuschmelzen werden die Ampullen in das Bad (60°, 80°, 100°) gegeben und nach 10 Minuten eine herausgenommen und in 20° kaltes Wasser getaucht. Dies ist die Zeit $t=0$. Nach weiteren 5 Minuten wird die Ampulle geöffnet und 5 oder 10 cm^3 zur Bestimmung des Alkaligehaltes und 2 cm^3 zur Bestimmung des Aldehydgehaltes verwendet. Zur Alkalibestimmung wird die mittels einer geeichten Pipette entnommene Menge Lösung in überschüssige 0·1 n-Salzsäure einfließen gelassen und mit Phenolphthalein als Indikator mit 0·1 n-Natronlauge zurücktitriert. Bei den schwerlöslichen Aldehyden werden außerdem noch 20 cm^3 säurefreier Alkohol zugefügt, um ein Ausfallen des Aldehydes zu vermeiden, sodaß, wie bereits E. L. Molt[9] festgestellt hat, die Oxydation so gering ist, daß sie nicht mehr störend wirkt. Zur Aldehydbestimmung werden 2 cm^3 in die bereitgestellte, je nach zu erwartendem Aldehydgehalt bemessene Lösung von 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin-sulfat einfließen gelassen, mit Wasser verdünnt (bei Benzaldehyd genügt Verdünnung auf 200 cm^3, bei den Chlorbenzaldehyden wird auf 400 cm^3 verdünnt, um Säureausscheidung zu verhindern), mechanisch gerührt und der Aldehydgehalt auf die anderen Ortes näher beschriebene Weise gravimetrisch bestimmt.[27] Zur Erfassung des Blindwertes, also des allenfalls durch das Dioxan hervorgerufenen Fehlers, wurden verdünnte Dioxanlösungen (50 %ig) mit ungefähr gleichem Alkaligehalt bereitet und ähnlich wie die Reaktionslösungen behandelt und der Alkaligehalt bestimmt. Nach entsprechenden Zeiten werden Ampullen aus dem Bad herausgenommen und ebenfalls wie die erste behandelt.

Ein erstes Kriterium für die Brauchbarkeit der erhaltenen Analysen ist, daß das Verhältnis der verminderten Aldehydkonzentrationen zu den verminderten Laugenkonzentrationen gleich 2 ist. Auch die Angabe von $d=2\,a_n-b_n$ weist darauf hin, ob die Reaktion störungsfrei verlaufen ist, da diese Differenz während des ganzen Verlaufes der Reaktion konstant bleiben muß. Diese beiden Bedingungen sind in allen Fällen hinreichend genau erfüllt gewesen.

Versuchsergebnisse.

I. Versuch: Benzaldehyd. Temp. 100° C. Konz. Mol/L. Zeit in Minuten. d als Mittelwert.

t_n	a_n	b_n	$Ak_4 \cdot 10^1$	$Ak_3 \cdot 10^2$	$Ak_2 \cdot 10^2$
0	0·1902	0·3420	—	—	—
60	0·1692	0·3000	2·12	3·77	1·21
120	0·1544	0·2705	2·20	3·73	1·14
180	0·1422	0·2488	2·38	3·84	1·11
240	0·1326	0·2317	2·54	3·92	1·08
300	0·1260	0·2179	2·56	3·82	1·01
360	0·1218	0·2071	2·48	3·61	0·93
Mittelwerte: $d=0·0364$			2·38	3·78	1·08

II. Versuch: Benzaldehyd. Temp. 100° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_4 \cdot 10^1$	$Ak_3 \cdot 10^2$	$Ak_2 \cdot 10^2$
0	0·1596	0·3577	—	—	—
60	0·1406	0·3191	2·51	3·74	1·25
120	0·1266	0·2915	2·68	3·76	1·20
180	0·1150	0·2691	2·93	3·88	1·19
240	0·1078	0·2503	2·92	3·72	1·10
300	0·1028	0·2404	2·82	3·49	1·02
Mittelwerte: $d = -0·0372$			2·77	3·72	1·15

III. Versuch: m-Chlorbenzaldehyd. Temp. 100° C.

t_n	a_n	b_n	Ak_4	$Ak_3 \cdot 10^1$	$Ak_2 \cdot 10^1$
0	0·0690	0·1376	—	—	—
60	0·0479	0·0958	17·0	9·38	1·06
120	0·0399	0·0786	17·6	8·71	0·88
180	0·0348	0·0686	19·2	8·56	0·79
240	0·0318	0·0630	19·5	8·12	0·71
300	0·0300	0·0597	18·9	7·50	0·63
Mittelwerte: $d = 0·0006$			18·4	8·45	0·81

IV. Versuch: p-Chlorbenzaldehyd. Temp. 100° C.

t_n	a_n	b_n	Ak_4	$Ak_3 \cdot 10^1$	$Ak_2 \cdot 10^2$
0	0·0812	0·1617	—	—	—
60	0·0698	0·1393	2·99	2·24	3·35
120	0·0620	0·1229	3·24	2·26	3·18
180	0·0566	0·1125	3·38	2·22	2·98
240	0·0534	0·1060	3·27	2·08	2·68
300	0·0513	0·1023	3·09	1·91	2·39
Mittelwerte: $d = 0·0006$			3·19	2·14	2·91

V. Versuch: o-Chlorbenzaldehyd. Temp. 100° C. Es sind meßbare Mengen Ameisensäure nachzuweisen (c_n).

t_n	a_n	b_n	c_n	Ak_4	$Ak_3 \cdot 10^1$	$Ak_2 \cdot 10^2$
0	0·0806	0·1601	0·0005	—	—	—
120	0·0669	0·1337	0·0012	1·79	1·33	1·96
240	0·0601	0·1199	0·0017	1·64	1·15	1·61
420	0·0528	0·1064	0·0020	1·67	1·08	1·41
600	0·0486	0·0977	0·0022	1·60	0·98	1·23
		Mittelwerte: $d = 0·0016$		1·67	1·14	1·55

VI. Versuch: Benzaldehyd. Temp. 100° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_4 \cdot 10^1$	$Ak_3 \cdot 10^2$	$Ak_2 \cdot 10^3$
0	0·0885	0·1894	—	—	—
135	0·0816	0·1761	4·25	3·62	6·55
270	0·0758	0·1647	4·52	3·70	6·50
420	0·0712	0·1548	4·49	3·54	6·05
570	0·0667	0·1468	4·77	3·64	5·97
735	0·0636	0·1408	4·68	3·44	5·52
900	0·0612	0·1352	4·54	3·25	5·13
	Mittelwerte: $d = -0·0129$		4·56	3·53	5·95

VII. Versuch: Benzaldehyd. Temp. 100° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_4 \cdot 10^1$	$Ak_3 \cdot 10^2$	$Ak_2 \cdot 10^3$
0	0·2322	0·2133	—	—	—
60	0·2205	0·1901	1·93	4·23	8·34
140	0·2093	0·1678	1·92	4·15	7·24
220	0·2015	0·1518	1·87	4·03	7·18
300	0·1949	0·1384	1·91	4·03	6·84
380	0·1896	0·1279	1·93	4·00	6·47
460	0·1862	0·1204	1·87	3·86	6·07
	Mittelwerte: $d = 0·2512$		1·90	4·05	7·02

VIII. Versuch: Benzaldehyd. Temp. 100° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_4 \cdot 10^1$	$Ak_3 \cdot 10^2$	$Ak_3 \cdot 10^2$
0	0·0852	0·4251	—	—	—
60	0·0709	0·3962	4·78	3·59	1·49
120	0·0609	0·3770	4·89	3·59	1·43
180	0·0534	0·3621	5·12	3·48	1·34
240	0·0477	0·3488	5·46	3·24	1·25
300	0·0437	0·3410	5·43	3·09	1·17
Mittelwerte: $d = -0·2544$			5·13	3·40	1·33

IX. Versuch: Benzaldehyd. 80° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_3 \cdot 10^2$
0	0·1715	0·3365	—
70	0·1607	0·3149	1·76
140	0·1515	0·2970	1·78
210	0·1445	0·2825	1·72
280	0·1379	0·2689	1·73
Mittel: $d = 0·0065$			1·75

X. Versuch: m-Chlorbenz. 80° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_3 \cdot 10^1$
0	0·0806	0·1493	—
60	0·0626	0·1131	5·12
120	0·0532	0·0939	5·08
200	0·0465	0·0803	4·82
280	0·0412	0·0706	4·97
360	0·0382	0·0636	4·80
440	0·0353	0·0592	4·87
Mittel: $d = 0·0122$			4·95

XI. Versuch: p-Chlorbenz. 80° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_3 \cdot 10^1$
0	0·0861	0·1676	—
60	0·0793	0·1536	1·18
140	0·0718	0·1387	1·17
220	0·0660	0·1277	1·18
340	0·0591	0·1134	1·21
460	0·0550	0·1058	1·16
Mittel: $d = 0·0046$			1·18

XII. Versuch: o-Chlorbenz. 80° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_3 \cdot 10^2$
0	0·0861	0·1600	—
130	0·0787	0·1449	5·96
260	0·0731	0·1344	5·90
400	0·0677	0·1231	6·08
560	0·0631	0·1138	6·19
860	0·0573	0·1026	6·10
Mittel: $d = 0·0122$			6·05

XIII. Versuch: Benzaldehyd: 60° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_3 \cdot 10^3$
0	0·1741	0·3443	—
80	0·1687	0·3337	6·92
200	0·1606	0·3174	7·41
320	0·1542	0·3044	7·25
440	0·1487	0·2932	7·11
560	0·1437	0·2836	7·05
	Mittel: $d = 0·0039$		7·15

XIV. Versuch: m-Chlorbenz. 60° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_3 \cdot 10^1$
0	0·0798	0·1446	—
60	0·0696	0·1240	2·55
120	0·0617	0·1095	2·73
180	0·0569	0·0999	2·64
260	0·0519	0·0899	2·64
380	0·0475	0·0809	2·45
460	0·0438	0·0732	2·62
	Mittel: $d = 0·0143$		2·60

XV. Versuch: p-Chlorbenz. 60° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_3 \cdot 10^2$
0	0·0866	0·1648	—
80	0·0814	0·1544	6·05
180	0·0758	0·1438	6·23
280	0·0718	0·1359	6·00
380	0·0683	0·1294	5·92
500	0·0644	0·1214	6·00
620	0·0613	0·1148	5·98
	Mittel: $d = 0·0078$		6·03

XVI. Versuch: o-Chlorbenz. 60° C.

t_n	a_n	b_n	$Ak_3 \cdot 10^2$
0	0·0840	0·1431	—
150	0·0805	0·1362	2·91
330	0·0770	0·1299	2·85
510	0·0732	0·1217	3·09
690	0·0711	0·1181	2·88
870	0·0686	0·1128	2·90
	Mittel: $d = 0·0245$		2·93

Zur Theorie der Cannizzaro-Reaktion

Von

A. Eitel und G. Lock

Aus dem Institut für organische Chemie und organische Technologie der Technischen Hochschule Graz und aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 19. 6. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 6. 1939)

Über den Mechanismus der Cannizzaro-Reaktion sind die verschiedensten Theorien entwickelt worden, die entweder freien Wasserstoff, eine Kondensation als Zwischenstufe oder eine Kettenreaktion annehmen. Gegen die erstere Vorstellung spricht die Tatsache der glatten Disproportionierung der Nitrobenzaldehyde, ohne daß bei solchen Versuchen Reduktionskörper gefaßt werden können[1], so daß bloß die beiden letzteren Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind. Anläßlich unserer bereits berichteten Messungen[2] über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion am Benzaldehyd und den 3 Monochlorbenzaldehyden konnte die Ordnung der Bruttoreaktion in Übereinstimmung mit früheren Autoren als trimolekular bestätigt werden. (Vgl. Literaturangaben in vorstehender Arbeit[2].) Weiters wurde festgestellt, daß sich geringe Mengen Ameisensäure nachweisen lassen, die bei einem Versuche am o-Chlorbenzaldehyd auch quantitativ erfaßt wurden. Diese Bildung von Ameisensäure tritt fast ausschließlich ein, falls gewisse Polyhalogen- und Polynitrobenzaldehyde vorliegen.[3] In Gegenwart von Katalysatoren kann die Disproportionierung von einer Carbonsäurebildung unter Wasserstoffentwicklung[4] begleitet sein, welche Reaktion sich ausschließlich bei o- und p-Oxybenzaldehyden einstellt.[5] Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen kann man zu einem Reaktionsschema kommen, welches sich im wesentlichen mit den Auffassungen von H. Meerwein und R. Schmidt[6], V. Verley[7]

[1] G. Lock, Mh. Chem. **63** (1930) 855.

[2] Erscheint gleichzeitig.

[3] G. Lock, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1527, 1759; **68** (1935) 1505; **69** (1936) 2253.

[4] M. Delepine und A. Horeau, Compt rend. **204** (1937) 1605.

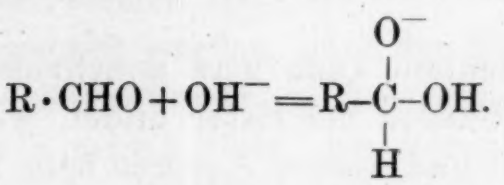
[5] G. Lock, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1177.

[6] Liebigs Ann. Chem. **444** (1925) 221.

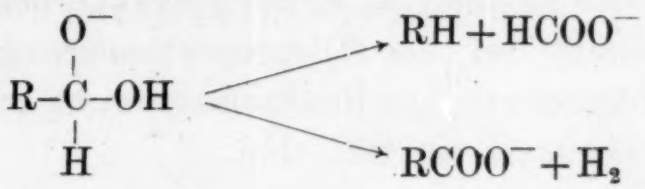
[7] Bull. Soc. chim. (4) **37** (1925) 537; **41** (1927) 788.

V. GRIGNARD und M. FLUCHAIRE[8] und H. FREDENHAGEN und K. F. BONHOEFFER[9] deckt:

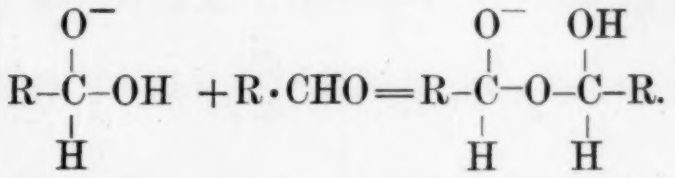
In *erster Stufe* lagern sich OH^--Ionen an den Aldehyd an:



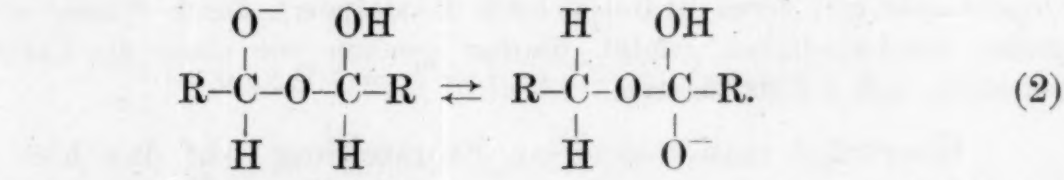
Von diesem Aldehydatanion kann man zur Erklärung der beiden Abarten der Cannizzaro-Reaktion ausgehen:



In *zweiter Stufe* stößt nun ein Aldehyd mit einem Aldehydat zusammen:



Der Zerfall dieses Produkts kann nun entweder direkt nach H. MEERWEIN und R. SCHMIDT[6] vor sich gehen oder es kann eine tautomere Umlagerung erfahren, was im wesentlichen den Meinungen von V. VERLEY[7] und V. GRIGNARD und M. FLUCHAIRE[8] entspricht.



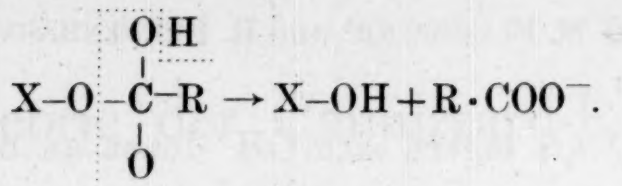
Der direkte Zerfall des Produkts (1) stellt zwar keine typische Acetalspaltung dar, erscheint aber nach den Angaben von H. FREDENHAGEN und K. F. BONHOEFFER[9] über die Winkelung der Valenzen nicht ausgeschlossen. Zu bemerken ist auch, daß A. RIECHE[10] ähnliche Zerfallsgleichungen beim Oxymethyläthylperoxyd feststellte. Läßt man Produkt (2) entstehen, so erkennt man, daß es einerseits eine teilweise veresterte Orthocarbonsäure darstellt, andrerseits ein OH^--Anlagerungsprodukt an den Ester. Dieses zerfällt nach einer leichter vorstellbaren Gleichung nach Typus:

---

[8] Ann. Chim. (10) **9** (1928) 5.

[9] Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 379.

[10] Z. angew. Chem. **50** (1937) 520; Ber. dtsch. chem Ges. **63** (1930) 2642.



In wasserfreiem Medium kann man annehmen, daß sich aus (2) mittels schwacher Säuren der Ester bildet, welchen L. CLAISEN[11], W. TISCHTSCHENKO[12] und andere Autoren beim Behandeln verschiedener Aldehyde mit Natrium- und Aluminiumalkoholaten erhielten.

H. FREDENHAGEN und K. F. BONHOEFFER[9] beziehen sich auf die von K. H. GEIB[13] bei der Disproportionierung des Furfurols festgestellten biquadratischen Reaktionsordnung und benötigen zur Spaltung von (1) noch ein OH^--Ion.

Hierzu sei eine Arbeit von A. und R. SKRABAL[14] zitiert:

Die Hydrolyse der „Organooxyde" unterliegt dem allgemeinen Zeitgesetz der „Dreiwegreaktion":

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x);\ k = (H^+) \cdot k_s + k_w + (OH^-) \cdot k_a.$$

Wie die reaktionsfähigen Äther durch einen hohen Wert von k_s, so sind die reaktionsfähigen Ester namentlich durch einen hohen Wert von k_a ausgezeichnet. Mit der Erhöhung dieser Koeffizienten läuft häufig auch die Erhöhung des Gliedes k_w parallel. Mitunter nimmt letzteres relativ rascher zu als k_s bzw. k_a derart, daß in dem Ausdrucke für k selbst in stark saurer bzw. stark alkalischer Lösung das Glied k_w gegenüber den beiden anderen Gliedern überwiegt. Dann liegen Organooxyde vor, deren Hydrolyse auch unkatalysiert, durch *Wasser allein* mit großer Geschwindigkeit erfolgt. Hierher gehören vor allem die Carbonsäureanhydride und die Halbacetale.

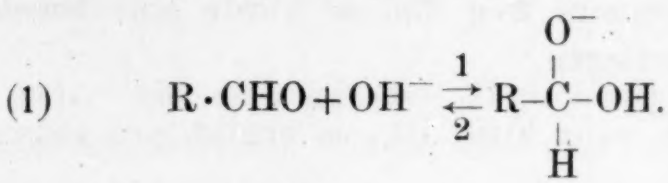
Überträgt man nun diese Feststellung auf das hier zu behandelnde Problem, so sieht man, daß bei der Annahme eines großen k_w für die Zersetzung des Aldehydat-Aldehydzwischenprodukts eine *trimolekulare* Reaktion vorliegt; überwiegt k_a, so würde eine *tetramolekulare* Reaktion gemessen werden. Der erstere Fall läge sodann beim Benzaldehyd und seinen Derivaten vor, der letztere beim Furfurol. Sind nun k_a und k_w klein gegenüber der Bildungsgeschwindigkeit des Zwischenprodukts, so könnte der Ester auch in wäßrigem Medium gefaßt werden, wie es W. STEIN-

---

[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **20** (1887) 646.
[12] Chem. Zbl. **1906** II, 1309, 1553.
[13] Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 41.
[14] Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 449.

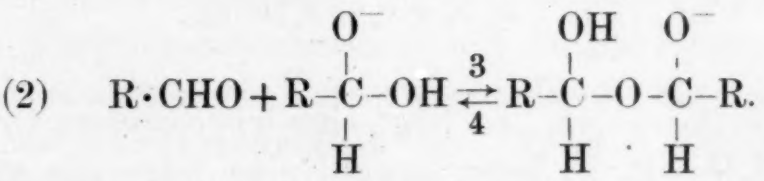
KOPF und N. EGER[15] an einem Thiophendialdehyd gelungen ist. Dazu wäre anzunehmen, daß die Größenordnung der k_a und k_w von der Art des Aldehyds abhängig ist, eine Vorstellung, gegen die prinzipiell nichts einzuwenden ist.

Es soll nun versucht werden, nach der Methode der Berechnung von Zwischenstoffreaktionen in homogenen Systemen von A. SKRABAL[16] weitere Klarheit über den Vorgang zu gewinnen. Man stellt dazu folgendes Schema auf:



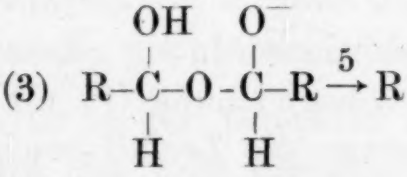
(1) $\mathrm{R\cdot CHO + OH^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} R{-}\overset{\overset{\mathrm{O^-}}{|}}{\underset{\underset{\mathrm{H}}{|}}{\mathrm{C}}}{-}OH.}$

Konzentrationen: $A \quad B \quad X$



(2) $\mathrm{R\cdot CHO + R{-}\overset{\overset{\mathrm{O^-}}{|}}{\underset{\underset{\mathrm{H}}{|}}{\mathrm{C}}}{-}OH \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} R{-}\overset{\overset{\mathrm{OH}}{|}}{\underset{\underset{\mathrm{H}}{|}}{\mathrm{C}}}{-}O{-}\overset{\overset{\mathrm{O^-}}{|}}{\underset{\underset{\mathrm{H}}{|}}{\mathrm{C}}}{-}R.}$

Konzentrationen: $A \quad X \quad Z$



(3) $\mathrm{R{-}\overset{\overset{\mathrm{OH}}{|}}{\underset{\underset{\mathrm{H}}{|}}{\mathrm{C}}}{-}O{-}\overset{\overset{\mathrm{O^-}}{|}}{\underset{\underset{\mathrm{H}}{|}}{\mathrm{C}}}{-}R \xrightarrow{5} R\cdot CH_2OH + R\cdot COO^-.}$

Konzentrationen: Z

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1 A B - k_2 X = k_3 A X - k_4 Z = k_5 Z$$

$$X = \frac{k_1 A B + k_4 Z}{k_2 + k_3 A} = \frac{(k_4 + k_5 \cdot Z}{k_3 A}$$

$$Z = \frac{k_1 k_3 A^2 B}{k_2 (k_4 + k_5) + k_3 k_5 A}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1 k_3 k_5 A^2 B}{k_2 (k_4 + k_5) + k_3 k_5 A}; \quad k_5 = k_w + (\mathrm{OH^-}) \cdot k_a.$$

Gemessen wird die Bruttoreaktion:

$$2\,\mathrm{R\cdot CHO + OH^- = R\cdot CH_2OH + R\cdot COO^-}$$

Konzentrationen: $a-2\xi \quad b-\xi \quad \xi \quad \xi$

---

[15] Liebigs Ann. Chem. **533** (1938) 270.

[16] Mh. Chem. **64** (1934) 289; **65** (1935) 275; **66** (1935) 129; Z. Elektrochem. **42** (1936) 228.

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1 k_3 [k_w + k_a(b-\xi)] \cdot (a-2\xi)^2 (b-\xi)}{k_2 [k_4 + k_w + k_a(b-\xi)] + k_3 [k_w + k_a(b-\xi)] \cdot (a-2\xi)}$$

Dies wäre das allgemeine Zeitgesetz, aus dessen Entartung ein einfaches Grenzzeitgesetz entstehen kann. Dieser Fall kann eintreten, wenn:

1. k_2 gegen k_3 vernachlässigbar klein ist. Dann fällt das erste Glied des Nenners weg und es würde eine *bimolekulare* Reaktionsordnung vorliegen.

2. k_3 gegen k_2 sehr klein ist; es ergibt sich sodann folgende Gleichung:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1 k_3 [k_w + k_a(b-\xi)] \cdot (a-2\xi)^2 (b-\xi)}{k_2 [k_4 + k_w + k_a(b-\xi)]}$$

ist nun $k_w + k_a(b-\xi) \gg k_4$, so liegt eine *trimolekulare* Ordnung vor, ist $k_4 \gg k_w + k_a(b-\xi)$, so kann sowohl eine tetra- als auch *trimolekulare* Reaktion vorliegen, je nachdem ob k_a gegen k_w überwiegt oder umgekehrt.

Damit also trimolekulare Reaktionsordnung gemessen werden kann, muß zunächst die Reaktionsgleichung (1) ein laufendes Gleichgewicht darstellen; ist ferner die Zerfallsgeschwindigkeit des Aldehydat-Aldehydzwischenprodukts größer in der Richtung des Alkohols und der Säure als zu seinen Bildungsstoffen, so liegt trimolekulare Reaktion vor. Nur wenn die Zerfallsgeschwindigkeit in der Richtung zu seinen Ausgangsstoffen überwiegend ist und weiters das k_a weit größer ist als das k_w, kann tetramolekulare Reaktion gemessen werden. Man erkennt also, daß bei Zugrundelegen obiger chemischer Theorie, die im übrigen der Meinung vieler Autoren entspricht, das Auftreten einer trimolekularen Ordnung weit wahrscheinlicher ist als das einer tetramolekularen.

Alle diese Überlegungen würden jedoch hinfällig werden bei Annahme einer Kettenreaktion, welche Hypothese von F. Haber und R. Willstätter[17] erstmalig aufgestellt wurde. Von M. S. Khârash[18] erschien eine Mitteilung, wonach die spurenweise

[17] Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2844.
[18] J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1510.

Anwesenheit von Peroxyden für den Ablauf der Cannizzaro-Reaktion notwendig sei. Y. URUSHIBABA und M. TAKEBAYASHI[19] gaben sodann experimentelle Daten über den Peroxydeffekt bekannt. Nach Ablauf ein und derselben Reaktionszeit ergab peroxydfreier Benzaldehyd 9—10%, gereinigter Benzaldehyd, der 5 Minuten der Luft ausgesetzt war, 52% und käuflicher Benzaldehyd 83% Ausbeute an Carbonsäure, die durch Cannizzaro-Reaktion entstanden war. Durch Eisen und Nickel wurde die Reaktion nicht beschleunigt.

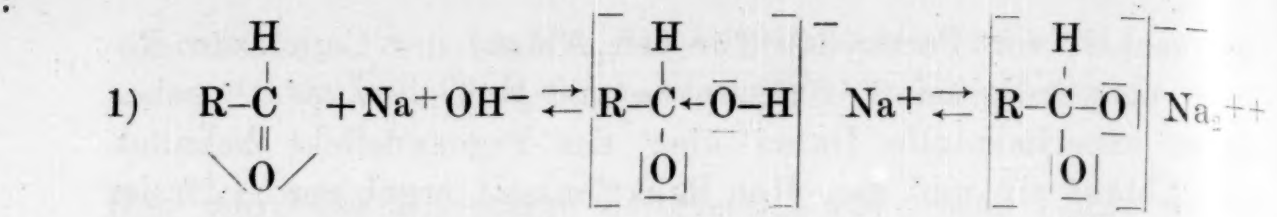
K. H. GEIB[13] hat sich mit der Möglichkeit einer Kettenreaktion auseinandergesetzt, er untersuchte eine Reihe von Zusätzen, die in geringen Konzentrationen zugegeben wurden, und konnte aber eine mehr als stöchiometrische Beeinflussung weder im hemmenden noch beschleunigenden Sinne feststellen. Daraus folgerte er, daß ein Reaktionsmechanismus mit langen Ketten abzulehnen sei und daß höchstens ein Kettenmechanismus mit 1—10 Gliedern möglich, aber unwahrscheinlich sei. Auch H. FREDENHAGEN und K. F. BONHOEFFER[9] stellen unter Bezugnahme auf ihre Versuchsergebnisse der Cannizzaro-Reaktion in schwerem Wasser fest, daß die Kettenreaktion nur möglich wäre, wenn eine große Austauschstabilität der R—CH—OH-Radikale gegen schweres Wasser bestünde, wofür in der Literatur Beispiele für und wider beständen. Es wäre nun noch die Möglichkeit offen, daß der Benzaldehyd erst aktiviert werden müßte, damit er überhaupt imstande wäre, mit seiner Aldehydatverbindung zu reagieren. Diese Aktivierung ist sehr leicht über seine Peroxydverbindung führend vorzustellen.

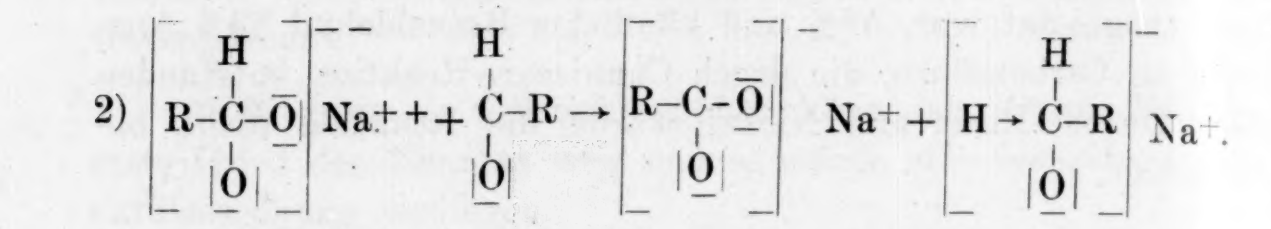
Zuletzt muß noch darauf hingewiesen werden, daß sich B. EISTERT[20] vom Standpunkte der Elektronentheorie mit der Cannizzaro-Reaktion beschäftigte. Er läßt bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Carbonylverbindungen primär ein OH^--Ion an den Kohlenstoff anlagern, nimmt sodann an, daß dessen Proton in weiterer Folge von überschüssiger Lauge abgelöst wird. Bei der Cannizzaro-Reaktion wandert dann das als H-Anion abionisierende Aldehydwasserstoffatom in die Oktettlücke eines polarisierten zweiten Aldehydmoleküls.

---

[19] Bull. chem. Soc. Japan **12** (1937) 328.

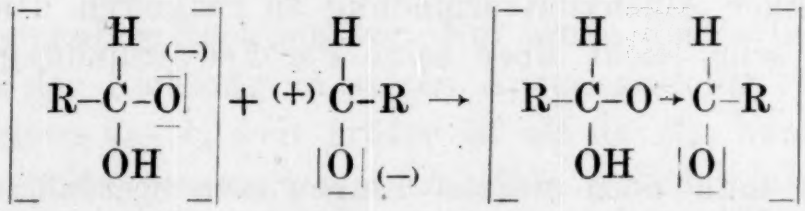
[20] Tautomerie und Mesomerie. Ferd. Enke, Stuttgart 1938, S. 116.





Aus dieser Annahme müßte sich zwangsläufig viermolekulare Reaktionsordnung der Bruttoreaktion ergeben, auch scheint es keineswegs als bewiesen, daß das Proton des Produkts (*a*), welches ein geminales Glykol darstellt, sofort von überschüssiger Lauge abgelöst wird. Entsteht das Produkt (*b*), so lassen sich die beiden Nebenreaktionen der Cannizzaro-Reaktion, also die Ameisensäurebildung und insbesonders die Wasserstoffabspaltung, bei Oxyaldehyden und katalytisch angeregten Reaktionen schwerer vorstellen. Deshalb erscheint es uns wahrscheinlicher, bezugnehmend auf unsere experimentell festgelegte trimolekulare Reaktionsordnung[2], daß die Reaktion (1) beim Produkt (*a*) stehen bleibt.

Es würde sich sodann die am Sauerstoff des Aldehydations befindliche negative Ladung mit der am Kohlenstoff des polarisierten Aldehyds befindlichen positiven Ladung ausgleichen, wodurch das negativ geladene Aldehydataldehydion entsteht.



Über den weiteren Zerfall dieses Zwischenprodukts in Alkohol und Säure konnten unsere Experimente keinen Aufschluß geben, es wurden jedoch oben die verschiedenen Möglichkeiten aufgezeigt.

Es ist uns an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. Skrabal (Graz) für seine Anregung, die Methode zur Berechnung von Zwischenstoffreaktionen auf das hier vorliegende Problem anzuwenden, herzlichst zu danken.

Zur Kenntnis der β-Elemonsäure

Von

M. Mladenović und I. Berkeš

Aus dem Chemischen Institut der Philosophischen Fakultät an der Universität Zagreb (Vorstand: Prof. Dr. G. Flumiani)

(Eingegangen am 20. 6. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 6. 1939)

Die von Mladenović[1] aus dem Oxydationsprodukt der rohen Elemisäure isolierte *β-Elemonsäure* wurde schon vor einiger Zeit von uns[2] etwas näher untersucht und dabei wahrscheinlich gemacht, daß diese Säure mit Ruzickas *δ-Elemisäure*[3] identisch ist. Es wurden zwar Unterschiede in den Schmelzpunkten festgestellt, doch könnte dies auf die von uns in reinerer Form dargestellten Derivate zurückzuführen sein. Um nun ganz sicher zu sein, daß in beiden Fällen identische Substanzen vorliegen, wurde der Versuch gemacht, die β-Elemonsäure aus dem nativen Harze zu isolieren. Die sehr mühsame und langwierige Umkristallisation Ruzickas mußte von vornherein fallen gelassen werden. Wir fanden eine bessere Methode in der Behandlung des nativen Harzsäuregemisches mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat, wobei, falls im nativen Harzsäuregemische β-Elemonsäure anwesend ist, diese oximiert werden mußte. Es gelang in der Tat, durch fraktionierte Kristallisation das *Oxim* eines Produktes zu erhalten, welches in allen seinen Eigenschaften dem *Oxim der β-Elemonsäure* entsprach. Die Spaltung des Oxims mit Säuren lieferte ein Produkt, das mit β-Elemonsäure identisch war. Diese Isolierungsmethode beweist, daß sich die *β-Elemonsäure tatsächlich im nativen Harze vorfindet*. Es ist somit viel wahrscheinlicher, daß die β-Elemonsäure mit der δ-Elemisäure von Ruzicka identisch ist.

Die Isolierungsmethode der β-Elemonsäure aus dem Oxydationsprodukt der rohen Elemisäure ist der Isolierung über das Oxim vorzuziehen, da sie viel leichter und rascher ausführbar ist.

---

[1] Mh. Chem. **61** (1932) 305 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **141** (1932) 143.
[2] Mh. Chem. **67** (1935) 36 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **144** (1935) 610.
[3] Helv. chim. Acta **15** (1932) 472.

Die ungesättigte Natur der β-Elemonsäure wurde von uns damals dadurch bewiesen, daß ein Hydrierungsprodukt dargestellt wurde, welches wir Tetrahydro-β-Elemonsäure nannten, da so viel Wasserstoff angelagert wurde, als zwei Doppelbindungen entsprach. Bei der schon damals erwähnten Anlagerung von Brom und Bromwasserstoff wurden kristallinische Produkte erhalten, deren Analysen nur auf eine Doppelbindung schließen ließen. Wiederholt ausgeführte Hydrierungen lieferten Produkte, welche innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen sowohl auf Tetrahydro- als auch auf Dihydroprodukt passen. Der Verbrauch von Wasserstoff bei unserer Apparatur kann nicht als ein Kriterium für den quantitativen Verbrauch an Wasserstoff angesehen werden, da Wasserstoff vom Lösungsmittel absorbiert wird; dann wird ein Teil auch vom Platinoxyd verbraucht, was früher nicht in Rechnung gezogen wurde. Aus unseren neuen Experimenten geht also hervor, daß die β-Elemonsäure nur *eine direkt hydrierbare Doppelbindung besitzt.*

Zur weiteren Aufklärung der Zahl der Doppelbindungen wurden mit der β-Elemonsäure und einigen Derivaten Ozonisierungsversuche angestellt. Es wurde mit einem Ozonisator gearbeitet, welcher einen schwachen Strom von Ozon lieferte (etwa 0·25%), so daß keine tiefgreifenden Veränderungen zu befürchten waren. Bei der β-Elemonsäure wurde intermediär ein *Diozonid* und schließlich ein *Triozonid* erhalten. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß diese Säure *drei Doppelbindungen* enthält, von denen die eine als aktive, die zwei anderen als latente Doppelbindungen angesehen werden können. Um dies noch zu bekräftigen, wurden auch mit der *Hydro-elemonsäure* Ozonisierungsversuche angestellt, wobei intermediär ein kristallinisches Mono-ozonid und zuletzt ein Diozonid erhalten wurde. Die *Bromhydro-elemonsäure,* bei der auch die aktive Doppelbindung gesättigt ist, lieferte bei der Ozonisierung ebenfalls intermediär ein Mono-ozonid und schließlich ein Diozonid. Dadurch sind weitere Beweise erbracht, daß in der β-Elemonsäure eine aktive und zwei inaktive Doppelbindungen vorhanden sind.

Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen von RUZICKA[4] nicht überein. Auf Grund der Hydrierungen und der Molekularrefraktionsbestimmungen behauptet RUZICKA, daß die δ-Elemisäure zwei Doppelbindungen hat.

[4] Helv. chim. Acta **15** (1932) 1454—1459.

Zu den Auswertungen der Refraktionsbestimmungen für die Konstitutionsaufklärung müssen wir einige prinzipielle Bemerkungen machen. Bei der theoretischen Berechnung der Molekularrefraktion von großen Molekülen ist a priori eine Diskrepanz mit den Versuchen zu erwarten. Es können nämlich nicht die Berechnungen mit den aus einfacheren Molekülen aufgestellten Inkrementen ohne weiteres auf kompliziertere Moleküle übertragen werden. Hiefür wäre es notwendig, aus einer Reihe von Refraktionsbestimmungen spezielle Inkremente für die kristallisierten Polyterpenverbindungen aufzustellen. Außerdem ist in unserem Falle bei der β Elemonsäure die Struktur noch so wenig aufgeklärt, daß wir nichts über die gegenseitige Stellung der Doppelbindungen untereinander einerseits, der Carbonyl- und Carboxylgruppe andrerseits wissen können. Diese Stellung ist aber bekanntlich ausschlaggebend für die Berechnung der Inkremente. Darum sind auch alle solche Berechnungen der Molekularrefraktion mit einer großen Unsicherheit behaftet. Wir sind überzeugt, daß im konkreten Falle diese Unsicherheit eben von der Größenordnung des Inkrementes für eine Doppelbindung ist. Somit glauben wir die Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen der Molekularrefraktionsbestimmungen RUZICKAS und unseren Resultaten aufgeklärt zu haben.

Wie sich die theoretischen Resultate mit der Praxis in Einklang bringen lassen, sieht man aus folgenden Beispielen bei Elemisäuren. Auf Grund der Molekularrefraktion hat RUZICKA[5] bei der α-Elemolsäure zwei Doppelbindungen angegeben, die Hydrierung gab ihm aber nur ein Dihydroderivat. Bei der α-Elemonsäure fand er bei der Refraktionsbestimmung nur eine Doppelbindung und konnte auch nur ein Dihydroderivat isolieren. Bei der Oxydation der Elemolsäure zur Elemonsäure geht nur die sekundäralkoholische Gruppe in die Ketogruppe über und es ist schwer zu verstehen, warum diese Säure eine Doppelbindung weniger haben sollte. Daß sich bei der Oxydation nichts anderes ereignet, bekräftigt die Tatsache, daß man zu denselben Produkten gelangt, wenn man die Dihydroelemolsäure oxydiert oder die α-Elemonsäure hydriert.

Unsere Resultate der Ozonisierung der β-Elemonsäure weisen auf drei Doppelbindungen hin. RUZICKA fand nur zwei Doppelbindungen und für dieses Resultat bekam er der Theorie gegen-

[5] Helv. chim. Acta **14** (1931) 811—820 u. **15** (1932) 681—693.

über eine kleine Depression, sollte aber eher eine Exaltation erhalten, da die zwei Doppelbindungen aller Wahrscheinlichkeit nach konjugiert sind; oder es ist die eine frei und die andere mit der Carbonylgruppe konjugiert. Dies zeigen die Experimente mit Ozon, da dabei leicht Diozonide entstehen und von der Hydrosäure Mono-ozonid. Erst nach längerer Ozoneinwirkung wird die dritte Doppelbindung gesättigt, die wahrscheinlich esozyklisch ist. Jedenfalls darf man unter diesen Verhältnissen auf Grund der Kombinationen nicht zu weit auf die Struktur schließen, um nur die theoretischen errechneten Werte mit der Refraktometrie in Einklang zu bringen.

Die Resultate, welche bei der Ozonisation der β-Elemonsäure erhalten wurden, werden noch durch die Resultate bekräftigt, die bei der Bestimmung der Doppelbindungen nach der Rossmannschen Methode der Bromdämpfe[6] erhalten wurden. Bei dieser Methode erhielt man Werte, die einer Addition von 6 Atomen Brom an die β-Elemonsäure entsprechen.

Von der β-Elemonsäure wurde nach der Methode von Prelog und Piantanida[7] der Methylester dargestellt. Er schmolz konstant bei 119°, während Ruzickas Methylester bei 113° schmilzt. Nach gleicher Methode wurde auch der Methylester der Dihydro-β-elemonsäure von Schmp. 115° (Ruzicka 111°) erhalten.

Die Versuche, das Oxim der β-Elemonsäure zu Amin zu reduzieren, schlugen fehl. Ebenso erfolglos waren auch die Versuche, die Säure nach Hoffmann mit Phosphorpentachlorid abzubauen.

Unsere Experimente führen also zum Schluß, daß die β-Elemonsäure mit Ruzickas δ-Elemisäure identisch ist.

Experimenteller Teil.

Isolierung der β-Elemonsäure über das Oxim.

In Portionen von je 30*g* der nicht über Derivate gereinigten Elemolsäure wird diese in Alkohol gelöst, etwa 10*g* Hydroxylaminchlorhydrat und 20*g* wasserfreies geschmolzenes Natriumacetat, beides in möglichst wenig Wasser gelöst, dazugegeben und unter Rückflußkühlung 3 Stunden im Sieden erhalten. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich Kristalle ab, die abfiltriert, erst mit Alkohol und dann mit Wasser gut gewaschen

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1933) 1847.
[7] Z. physiol. Ch. **244** (1936) 56.

werden. Die Mutterlauge gießt man in viel Wasser, filtriert den Niederschlag, trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur und löst in wenig Alkohol. Aus beiden Produkten wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton, Methyl und Äthylalkohol neben der reinen Elemolsäure vom Schmp. 224° noch ein Produkt erhalten, welches in langen, farblosen Nadeln kristallisiert und konstant bei 218° unter Zersetzung schmilzt. Der Mischschmelzpunkt mit dem Oxim der β-Elemonsäure bleibt unverändert.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·956 *mg* Sbst.: 11·15 *mg* CO_2, 3·61 *mg* H_2O.
8·745 „ „ 0·227 *cm*³ N_2 (20·5° C; 758 *mm*).
$C_{30}H_{47}O_3N$ (469·4). Ber. C 76·70, H 10·09, N 2·98.
Gef. „ 76·87, „ 10·21, „ 3·01.

Spaltung des Oxims der β-Elemonsäure.

Das Oxim wurde in Alkohol gelöst, mit Natriumnitrit und Eisessig versetzt und 1 Stunde am Wasserbade gekocht. Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, an der Luft getrocknet und aus Alkohol bis zum konstanten Schmp. von 220·5° umkristallisiert. Der Mischschmelzpunkt mit der reinen β-Elemonsäure bleibt unverändert.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2·930 *mg* Sbst.: 8·49 *mg* CO_2, 2·67 *mg* H_2O.
9·971 „ „ in Alkohol 2·19 *cm*³ *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).
$C_{30}H_{46}O_3$. Ber. C 79·23, H 10·21, COOH 9·91, Äquiv. Gew. 454·4.
Gef. „ 79·04, „ 10·20, „ 9·89, „ „ 455·1.

Hydrierung der β-Elemonsäure.

Die Hydrierung wurde mit Platinoxyd als Katalysator in Alkohol als Lösungsmittel vorgenommen. Es wurde so lange hydriert, als noch Wasserstoff aufgenommen wurde. Die hydrierte Substanz schmilzt konstant bei 248° und kristallisiert in langen, farblosen Nadeln und gibt keine charakteristischen Farbreaktionen.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2·987 *mg* Sbst.: 8·62 *mg* CO_2, 2·89 *mg* H_2O.
5·267 „ „ in Alkohol 1·17 *cm*³ *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).
$C_{30}H_{48}O_3$ (456·4). Ber. C 78·88, H 10·60, COOH 9·86, Äquiv. Gew. 456·4.
Gef. „ 78·71, „ 10·82, „ 9·99, „ „ 450·2.

Bromhydro-β-Elemonsäure.

1 *g* β-Elemonsäure wird in wenig Chloroform gelöst und in diese Lösung Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wird das Lösungsmittel mit Luftgebläse rasch abgeblasen. Der Rückstand wird mit Wasser gut gewaschen, abfiltriert und im Vakuum gut getrocknet. Das trockene Produkt wird einige Male mit kaltem Aceton behandelt, Aceton abgegossen und die Substanz so von den Hauptverunreinigungen befreit. Das fast rein weiße Produkt wird in kaltem Aceton gelöst und durch langsames Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur in kristallinischer Form erhalten. Es schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 245° unter Zersetzung. Die Substanz kristallisiert in langen, farblosen Nadeln und löst sich etwas schwerer in Aceton als die β-Elemonsäure.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

4·807 *mg* Sbst.: 11·99 *mg* CO_2, 3·804 *mg* H_2O.
5·000 „ „ 12·50 „ „ , 3·884 „ „ .
6·970 „ „ 2·385 „ AgBr.
9·047 „ „ 3·072 „ „ .

$C_{30}H_{47}O_3Br$ (535·3). Ber. C 67·25, H 8·85, Br 14·93.
Gef. „ 68·03, 68·18, H 8·86, 8·69, Br 14·56, 14·45.

Abspaltung von HBr aus Bromhydro-β-Elemonsäure.

1 *g* Bromhydro-β-Elemonsäure wird in 30 cm^3 methylalkoholischer Kalilauge gelöst (25 *g* KOH + 100 cm^3 CH_3OH) und 15 Minuten am kochenden Wasserbade im Sieden gehalten. Die Lösung gießt man dann in etwa 1 *l* 3%iger Schwefelsäure, filtriert den entstandenen Niederschlag, trocknet ihn im Vakuum und kristallisiert aus Aceton bis zum konstanten Schmp. von 220·5°. Der Mischschmelzpunkt mit reiner β-Elemonsäure bleibt unverändert. Beilsteinreaktion ist negativ.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

5·090 *mg* Sbst.: 14·70 CO_2, 4·38 *mg* H_2O.

$C_{30}H_{46}O_3$. Ber. C 79·23, H 10·21.
Gef. „ 78·77, „ 10·07.

Katalytische Hydrierung der Bromhydro-β-Elemonsäure.

0·5 *g* Bromhydro-β-Elemonsäure wurde in Alkohol gelöst und mit Palladiumkohle als Katalysator solange hydriert, als noch

Wasserstoff aufgenommen wurde. Aus der von Palladiumkohle filtrierten Lösung wurde ein Produkt mit konstantem Schmp. 244° isoliert. Mit Dihydro-β-Elemonsäure gab es keine Schmelzpunktsdepression. Beilsteinreaktion war negativ.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·307 *mg* Sbst.: 9·58 CO_2, 3·09 H_2O.

$C_{30}H_{48}O_3$. Ber. C 78·88, H 10·60.
Gef. „ 79·01, „ 10·44.

Dibrom-β-Elemonsäure.

1 *g* β-Elemonsäure wurde in wenig Chloroform, das mit Eis gekühlt war, gelöst und eine ebenfalls mit Eis gekühlte, sehr verdünnte Lösung von Brom in Chloroform dazugegeben. Sobald die Lösung dauernd gelb gefärbt ist, wird die Bromierung unterbrochen, die Lösung mit dem Luftgebläse rasch vom Chloroform befreit und rasch im Exsiccator getrocknet. Das trockene Produkt wurde in absolutem Aceton gelöst und im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt. Aus der konzentrierten Lösung scheiden sich farblose, feine Nadeln des Dibromids ab. Die Umkristallisation wurde auf diese Weise wiederholt, bis ein konstanter Schmp. von 223° (unter Zersetzung) erhalten wurde. Die Substanz ist in kaltem Alkohol schwer löslich, etwas leichter in kaltem Aceton und sehr leicht in Chloroform.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

3·535 *mg* Sbst.: 7·63 *mg* CO_2, 2·44 *mg* H_2O.
3·846 „ „ 8·24 „ „, 2·63 „ „.
4·600 „ „ 2·760 „ AgBr.
9·230 „ „ 5·540 „ „.

$C_{30}H_{46}O_3Br_2$ (614·2). Ber. C 58·61, H 7·55, Br 26·02.
Gef. „ 58·87, 58·43, H 7·71, 7·65, Br 25·53, 25·54.

Abspaltung von HBr aus Dibrom-β-Elemonsäure.

Die Abspaltung wurde wie bei der Bromhydro-β-Elemonsäure ausgeführt. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton schmolz die Substanz konstant bei 273° C. Sie kristallisiert in farblosen, langen Nadeln, löst sich ziemlich schwer in kaltem Aceton und gibt eine stark positive Beilsteinreaktion. Addiert nicht Brom.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

3·073 *mg* Sbst.: 7·55 *mg* CO_2, 2·40 *mg* H_2O.
4·222 „ „ 1·495 „ AgBr.
3·730 „ „ 1·305 „ „
$C_{30}H_{45}O_3Br$ (533·3). Ber. C 67·51, H 8·50, Br 14·99.
Gef. „ 67·01, „ 8·74, „ 15·07, 14·89.

Diozonid der β-Elemonsäure.

0·5 *g* ganz reiner β-Elemonsäure wurde in wenig absolutem Chloroform gelöst und in diese Lösung 2 Stunden lang ein langsamer Strom von Sauerstoff, der etwa 0·25% Ozon enthielt, eingeleitet. Die Ozonisierungsapparatur bestand aus einem U-Rohr, dessen beide Arme außen mit Staniol bedeckt waren. In jedem Arm befand sich eine Zinkelektrode. Aus dem RUHMKORFFinduktor wird der induzierte Strom auf Staniol und Zinkelektroden geführt.

Nach 2 Stunden Ozoneinwirkung wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und es hinterbleibt eine grünlich gefärbte, klebrige Masse. Diese wird mit absolutem Äther behandelt, in dem sich die klebrige Masse löst und ein weißes Produkt hinterbleibt. Dieses Produkt wird wieder mit Äther behandelt und das Ganze zur Trockene eingedampft, um das noch vorhandene Chloroform auszutreiben. Es hinterbleibt eine trockene, gelatinöse Masse, die leicht pulverisiert werden kann. Dieses Pulver schmilzt unter Zersetzung bei 80°.

Für die Analyse wurde das Produkt bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

4·160 *mg* Sbst.: 9·98 *mg* CO_2, 3·22 *mg* H_2O.
3·870 „ „ 9·35 *mg* „ 3·11 „ „
$C_{30}H_{46}O_9$. Ber. C 65·41, H 8·43.
Gef. „ 65·43, 65·89, H 8·66, 8·99.

Triozonid der β-Elemonsäure.

0·5 *g* β-Elemonsäure werden unter denselben Bedingungen 4 Stunden lang ozonisiert. Das Ozonisierungsprodukt wurde genau wie oben gereinigt und im Vakuum getrocknet.

3·934 *mg* Sbst.: 8·67 *mg* CO_2, 2·75 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{47}O_{12}$. Ber. C 60·16, H 7·75.
Gef. „ 60·11, „ 7·82.

Mono-ozonid der Dihydro-β-Elemonsäure.

0·3 *g* Dihydro-β-Elemonsäure wurden genau wie oben gelöst, aber nur 1 Stunde ozonisiert. Aus dem mit Äther behandelten Rückstand wurde nach einiger Zeit ein in langen Nadeln kri-

stallisierendes Produkt erhalten, das unter Zersetzung bei 243° schmolz. Es wurde im Vakuum getrocknet.

3·835 *mg* Sbst.: 9·97 CO_2, 3·23 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{48}O_6$. Ber. C 71·37, H 9·59.
Gef. „ 70·91, „ 9·43.

Diozonid der Dihydro-β-Elemonsäure.

0·3 *g* Dihydro-β-Elemonsäure wurde 2 Stunden lang ozonisiert und derselben Reinigung wie oben unterzogen. Es wurde das im Vakuum getrocknete Produkt analysiert.

3·637 *mg* Sbst.: 8·77 *mg* CO_2, 2·91 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{48}O_9$. Ber. C 65·17, H 8·76.
Gef. „ 65·79, „ 8·85.

Mono-ozonid der Bromhydro-β-Elemonsäure.

0·3 *g* Bromhydro-β-Elemonsäure wurde in Chloroform gelöst und 1 Stunde ozonisiert. Die Reinigung geschah wie bei den übrigen Ozoniden. Die Analysen wurden mit dem im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Ozonid ausgeführt.

3·722 *mg* Sbst.: 8·52 *mg* CO_2, 2·67 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{47}O_6Br$. Ber. C 61·72, H 8·13.
Gef. „ 62·42, „ 8·02.

Diozonid der Bromhydro-β-Elemonsäure.

Wegen Mangel an Material wurde nicht das Ausgangsmaterial 2 Stunden, sondern das Mono-ozonid noch 1 Stunde lang ozonisiert. Die Isolierung erfolgte wie bei anderen Ozoniden.

4·220 *mg* Sbst.: 8·60 *mg* CO_2, 2·76 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{47}O_9Br$. Ber. C 57·02, H 7·51.
Gef. „ 55·60, „ 7·31.

Methylester der β-Elemonsäure.

2 *g* β-Elemonsäure wurde in Alkohol gelöst und genau nach der Methode von PRELOG und PIANTANIDA[7] verestert. Es wurde nach Umkristallisieren aus Methylalkohol ein Produkt erhalten, welches in plattenförmigen Kristallen auskristallisiert und nach mehrmaligen Umkristallisierungen konstant bei 119° schmilzt.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·605 *mg* Sbst.: 10·51 *mg* CO_2, 3·31 *mg* H_2O.
3·055 „ „ 8·94 „ „ , 2·88 „ „
$C_{31}H_{48}O_3$. Ber. C 79·42, H 10·33.
Gef. „ 79·51, 79·81, H 10·27, 10·55.

Methylester der Dihydro-β-Elemonsäure.

1 *g* Dihydro-β-Elemonsäure wird wie oben angegeben verestert. Das Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umkristallisieren bis zum konstanten Schmp. von 115° gereinigt. Es kristallisiert in sechsseitigen Prismen.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·388 *mg* Sbst.: 9·87 CO_2, 3·17 *mg* H_2O.
2·993 „ „ 8·71 „ , 2·93 „ „

$C_{31}H_{50}O_3$. Ber. C 79·08, H 10·72.
Gef. „ 79·45, 79·37, H 10·47, 10·96.

Über die katalytische Reduktion von Chromon- und Cumaronderivaten

Von

F. PRILLINGER

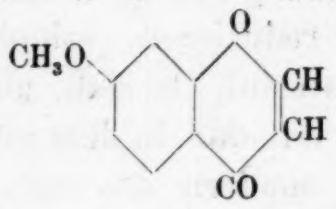
Experimentell mitbearbeitet von

H. SCHMID

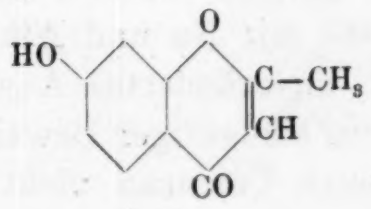
Aus dem II. Chem. Universitätslaboratorium Wien

(Eingegangen am 25. 7. 1939. Vorzulegen in der nächsten Sitzung)

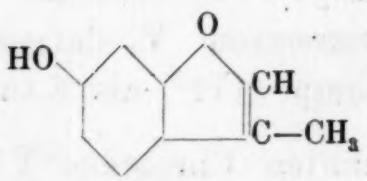
Im Zusammenhang mit der Konstitutionsbestimmung des Equols[1] wurden zu spektroskopischen Untersuchungen noch die Chromonderivate I und II und das Cumaronderivat III katalytisch reduziert.



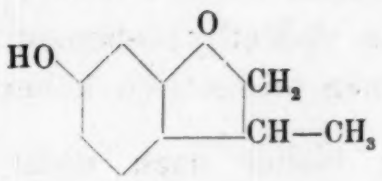
I



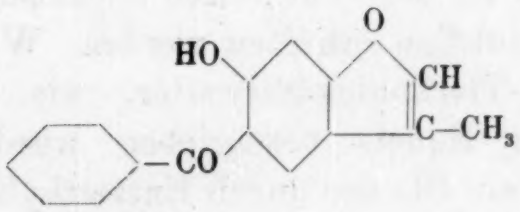
II



III



IV



V

Von den so erhaltenen Chromanen VI, VII bzw. Cumaran IV war letzteres bereits von KARRER[2] als eine bei 96° schmelzende

[1] F. WESSELY, H. HIRSCHEL, G. SCHLÖGL-PETZIWAL und F. PRILLINGER, Mh. Chem. **71** (1938) 215, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **146** (1938) 661; F. WESSELY u. F. PRILLINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 629.

[2] P. KARRER, F. WIDMER, Helv. chim. Acta **II** (1919) 460.

Substanz beschrieben. Die von uns erhaltene Verbindung schmolz zum Unterschied von den KARRERschen Angaben bei 60°. Der glatte Verlauf der katalytischen Reduktion und die stimmenden Analysenwerte stellen es außer Zweifel, daß in unserer Verbindung ein Stoff der Formel IV vorliegen muß. Auf Grund der Angaben KARRERS war der Verdacht naheliegend, daß er unverändertes Ausgangsmaterial[3] in Händen hatte. Der Schmp. seines Ausgangsmaterials liegt bei 103°, der seines Cumarans bei 96°. Ferner deutete noch folgende Angabe auf die Identität seines angeblichen Cumarans mit dem Ausgangsmaterial hin. Es wurde aus III und Benzonitril eine Verbindung der Konstitution V dargestellt, für die KARRER den Schmp. von 158° angibt. Ferner führt KARRER dieselbe Reaktionsfolge mit seinem „2-Methyl-5-oxy-cumaran" durch und erhält eine Verbindung, die bei 159° schmilzt. Es handelt sich wohl bei diesen Stoffen um ein und dieselbe Verbindung.

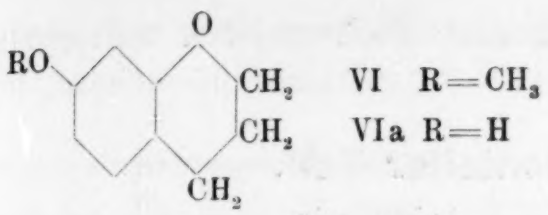
Wir haben versucht, die Verbindung III nach den Angaben von KARRER mit Na und Alkohol zu reduzieren, erhielten dabei aber nur unverändertes Ausgangsmaterial, so daß auch dieser Versuch ein eindeutiger Beweis dafür ist, daß in dem von KARRER beschriebenen Cumaran nicht dieses, sondern das entsprechende Cumaron vorliegt. Dementsprechend existiert auch nicht das von KARRER beschriebene 3-Methyl-5-benzoyl-6-oxycumaran. Wir haben auch das 3-Methyl-5-benzoyl-6-oxycumaron V dargestellt und finden einen wesentlich höheren Schmp. (171°) als KARRER.

Die bisher noch nicht bekannten Chromane VI und VII konnten in ausgezeichneter Ausbeute aus den entsprechenden Chromonen I und II, die synthetisch leicht zugänglich sind, durch katalytische Reduktion erhalten werden. Wir verwendeten dazu den gleichen Pd-Tierkohlekatalysator, wie er bei der Synthese des racemischen Equols beschrieben wurde. Das 7-Methoxy-chroman VI ist ein Öl, das durch Entmethylierung mit Grignard-reagens[4] nach SPÄTH in das freie Oxy-chroman VIa vom Schmp. 60° übergeführt werden konnte. Das analoge 2-Methyl-7-oxy-chroman VII resultierte nach der Hydrierung aus Petroläther umgelöst, in langen Nadeln, die bei 70° schmelzen.

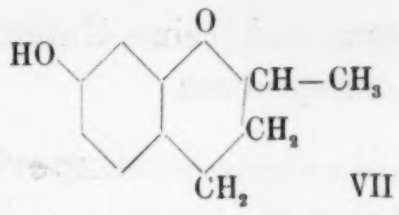
---

[3] KARRER bezeichnet die Verbindung III als 2-Methyl-5-oxycumaron. Entsprechend werden die sich von dieser Verbindung ableitenden Stoffe bezeichnet.

[4] E. SPÄTH, Mh. Chem. **35** (1914) 319.



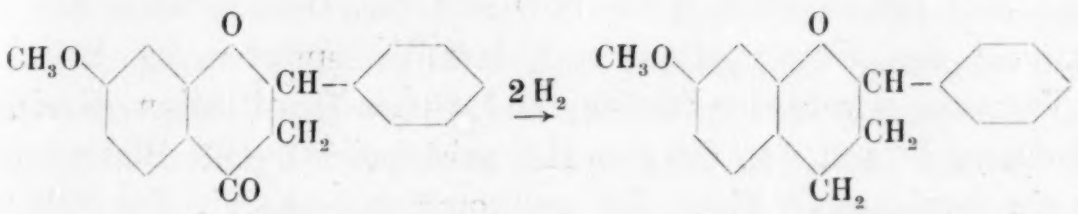
VI R = CH_3
VIa R = H



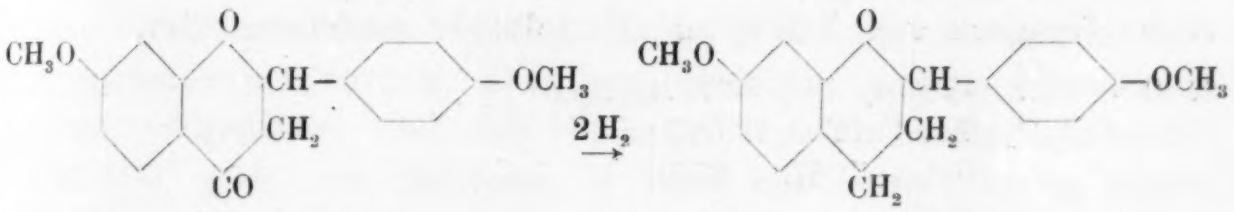
VII

Über eine Reihe von Hydrierungen, die an Flavonen und Isoflavonen ausgeführt wurden, und zu den entsprechenden Flavan- bzw. Isoflavanderivaten führten, wird später berichtet. Hier sei noch über die Hydrierungsversuche an einigen Flavanonen berichtet, die sich ebenfalls leicht zu den Flavanen reduzieren lassen.

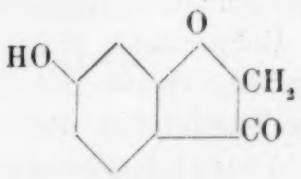
Es wurden aus den Verbindungen VIII und IX durch katalytische Reduktion mit dem oben erwähnten Pd-Tierkohlekatalysator in glatter Reaktion und guter Ausbeute die Flavane X und XI erhalten. Auch bei dieser Verbindungsklasse blieb die Wasserstoffaufnahme scharf bei 2 Mol stehen.



VIII X



IX XI



XII

Ein entsprechendes Cumaranon der Formel XII auf die eben beschriebene Art zum Cumaran zu reduzieren, schlug fehl. Die Wasserstoffaufnahme ging sehr rasch über 2 Mol hinaus und erreichte fast 5 Mol. Wir haben die Reaktionsprodukte noch nicht näher untersucht, es dürfte sich aber auf Grund des Wasserstoffverbrauches um im Benzolkern hydrierte Verbindungen handeln.

Herrn Prof. WESSELY möchten wir für seine wertvollen An-

regungen und seine Unterstützung noch unseren aufrichtigsten Dank aussprechen.

Experimenteller Teil.

Das 3-Methyl-6-oxy-cumaron haben wir nach den Angaben von KARRER[2] dargestellt. Durch Lösen in Äther, Ausschütteln mit $NaHCO_3$ und Destillation im Vakuum konnten wir jedoch ein vollkommen reines Präparat vom Schmp. 106° darstellen, das sich auch bei langen Aufbewahren an der Luft nicht verfärbte.

29·25 *mg* Sbst.: 78·07 *mg* CO_2, 14·16 *mg* H_2O.
$C_9H_8O_2$. Ber. C 72·97, H 5·40.
Gef. „ 73·09, „ 5·42.

Zur Darstellung des 3-Methyl-6-oxy-cumarans wurden 0·3699 *g* Subst. mit 0·06 *g* Pd-Mohr in 25 cm^3 Eisessig hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erreichte nach 3 Stunden den konstantbleibenden Wert von 55·6 cm^3. (Die Mengen Wasserstoff sind immer auf 0° und 760 *mm* Hg reduziert.) Für die Aufnahme von einem Mol Wasserstoff sind 56·0 cm^3 berechnet. Nach der Abtrennung des Katalysators und dem Verdampfen des Eisessigs im Vakuum wurde der Ölrückstand durch Destillation gereinigt. Bei einem Druck von 0·6 *mm* Hg geht bei 80—90° Badtemperatur ein farbloses Öl über, das vollkommen erstarrt. Die Substanz läßt sich in langen weißen Nadeln erhalten, wenn man sie aus einem Gemisch von Äther und Petroläther ausfrieren läßt.

21·20 *mg* Sbst.: 55·87 *mg* CO_2, 12·77 *mg* H_2O.
$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72·00, H 6·67.
Gef. „ 71·87, „ 6·74.

Die Verbindung V wurde ebenfalls nach den Angaben KARRERS aus reinem 3-Methyl-6-oxy-cumaron und Benzonitril synthetisiert. Das schließlich durch Verseifen des Ketimids erhaltene Rohprodukt (Schmp. = 155°) wurde jedoch zur weiteren Reinigung in Äther gelöst, zuerst mit $NaHCO_3$-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand sublimiert und mehrmals aus Alkohol-Wasser umgelöst. Die so gereinigte Verbindung V schmolz scharf bei 171·5°.

25·49 *mg* Sbst.: 71·21 *mg* CO_2, 11·10 *mg* H_2O.
$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76·20, H 4·76.
Gef. „ 76·20, „ 4·88.

In der folgenden Tabelle sind die Bedingungen angegeben, die bei der Reduktion der angeführten Verbindungen mit dem Pd-Tierkohlekatalysator[5] eingehalten wurden. Die Aufarbeitung

[5] F. WESSELY und F. PRILLINGER, Mh. Chem. **72** (1938) 97, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **147** (1938) 273.

entsprach der oben geschilderten und die Ausbeute war in allen Fällen nahezu quantitativ.

Menge der Subst. in *g*	*g* Pd.-Katalys.	*cm*³ Eisessig	Hydrierdauer Stund.	Wasserstoffaufnahme gefund.	Wasserstoffaufnahme berech.	Reaktionsprodukt
0·4753 I	0·1	40	3	181·5	183	VI ölig
0·2672 II	0·05	30	9	101·7	102·3	VII aus Petroläther Schmp. = 70—72°
0·1670 VIII	0·08	30	4	29·46	28·24	X ölig
0·4275 IX	0·08	30	5	67·4	65·4	XI aus Alkohol Schmp. = 85—88°

Entmethylierung von VI.

0·2 *g* Substanz werden mit 5 *cm*³ C_2H_5MgJ-Lösung versetzt und der Äther abgedampft. (Für 1 Methoxyl wurden 3 Mol Grignardreagens angewendet.) Dann wird die Masse auf 170° erhitzt und solange auf dieser Temperatur gehalten, bis die Gasentwicklung zu Ende ist. Nach dem Versetzen mit Ammonchloridlösung wird ausgeäthert und dann mit Lauge ausgeschüttelt. In den Neutralprodukten bleiben ca. 50% des unveränderten Ausgangsmaterials zurück. Die Laugenauszüge werden angesäuert, dann ausgeäthert und der Rückstand im Ölvakuum destilliert. Bei 100° geht ein farbloses Öl über, das sofort kristallisiert. Durch Ausfrieren aus einem Gemisch von viel Petroläther und wenig Äther wird die Substanz VIa in langen glänzenden Nadeln erhalten, die bei 90° schmelzen.

19·79 *mg* Sbst. VIa: 52·35 *mg* CO_2, 11·99 *mg* H_2O.
$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72·00, H 6·67.
Gef. „ 72·15, „ 6·78.

20·96 *mg* Sbst. VII: 56·08 *mg* CO_2, 13·29 *mg* H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73·17, H 7·23.
Gef. „ 72·93, „ 7·10.

24·79 *mg* Sbst. X: 72·46 *mg* CO_2, 14·97 *mg* H_2O.
$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 80·0 , H 6·67.
Gef. „ 79·73, „ 6·76.

20·76 *mg* Subst. XI: 57·39 *mg* CO_2, 12·54 *mg* H_2O.
$C_{17}H_{18}O_3$. Ber. C 75·52, H 6·72.
Gef. „ 75·40, „ 6·76.

smiley
Library

Library
NOV 28 1939

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse E. Späth unter Mitwirkung von J. M. Eder, F. Emich und A. Skrabal

Geschäftsführender Herausgeber:
F. WESSELY

72. Band, 6. Heft

Mit 2 Textfiguren

(Ausgegeben im September 1939)

Leipzig und Wien 1939
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G. Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM 28.80

Inhalt

Seite

Lock G., Über 4, 6-Dibrom-resorcin-dimethyläther. (Eingegangen am 27. 4. 1939) 373

Pendl E. und *Radinger G.*, Studien zum Raman-Effekt. (102. Mitteilung.) (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 1939) 378

Eitel A. und *Lock G.*, Beitrag zur Bestimmung aromatischer Aldehyde. (Eingegangen am 19. 6. 1939) 385

Eitel A. und *Lock G.*, Über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion. (Eingegangen am 19. 6. 1939) 392

Eitel A. und *Lock G.*, Zur Theorie der Cannizzaro-Reaktion. (Eingegangen am 19. 6. 1939) 410

Mladenović M. und *Berkeš I.*, Zur Kenntnis der β-Elemonsäure. (Eingegangen am 20. 6. 1939.) 417

Prillinger F. und *Schmid H.*, Über die katalytische Reduktion von Chromon- und Cumaronderivaten. (Eingegangen am 25. 7. 1939.) 427

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie" entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Druck von Gottlieb Gistel & Cie., Wien.

Seite

373

378

385

392

410

417

427

Die Tage, an denen Sitzungen der mathem.-naturw. Klasse der Akademie der Wissenschaften in Wien stattfinden, sind derzeit noch nicht bestimmt.

Soeben erschien:

Ausführung qualitativer Analysen

Von **WILHELM BILTZ**

Fünfte, wesentlich erweiterte Auflage

1939. X, 180 Seiten mit 14 Abbildungen und 1 Tafel
Preis RM 8.50, Leinwand RM 9.60

Aus dem Inhalt:

Vorbereitung der Probe. 1. Analyse auf trockenem Wege: Allgemeine Lötrohrproben. — Spezielle Nachweisung einzelner Elemente. 2. Analyse auf nassem Wege: Vorbehandlung der Probe — Auflösen — Aufschließen — Verfahren beim Vorhandensein seltener Stoffe — Salzsäure-Gruppe — Schwefelwasserstoff-Gruppe — Ammoniak-Gruppe — Ammoniumsulfid-Gruppe — Erdalkalimetall-Gruppe — Magnesium- und Alkalimetalle. 3. Prüfung auf Säuren. — Beispiel von Protokollführung — Mikrophotogramme.

Aus Besprechungen der früheren Auflagen:

„Die Kunst des Analysierens ist in bedauerlichem Rückgange begriffen." Dies ist die Einstellung, von der aus der Verfasser die analytische Chemie darstellt. Er will den Studenten zu wirklichem „Können" der analytischen und damit der chemischen Grundoperationen überhaupt hinleiten. Daß ihm dies vorzüglich gelungen ist, beweist die Aufnahme der vorigen Auflagen. *Chemische Novitäten*

Dem Buch ist im praktischen Laboratoriumsunterricht unserer Studierenden die weiteste Verbreitung zu wünschen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*

Es muß gesagt werden, daß in diesem Buche ein Meister uns einführt in die qualitative Analyse, das Ziel zeigt und treu die einzelnen Wege uns leitet, sie mit ihren Schwierigkeiten erklärt und die Mittel zu deren Überwindung bietet.

Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. / Leipzig

Soeben erschien:

Physikalische Methoden der analytischen Chemie

BAND III

Herausgegeben von Prof. Dr. **W. Böttger,** Hannover

1939. XX, 836 Seiten mit 183 Abbildungen
Preis RM 63.–, Lw. RM 65.–

Aus dem Inhalt:

H. Vetter, Das chromatographische Adsorptionsverfahren und seine Anwendung in der organischen Chemie. Allgemeines — Methodisches — Spezielles.

G.-M. Schwab, Chromatographische Methoden in der anorganischen Chemie. Geschichtliches — Grundtatsachen — Versuchsmethodik — Das Adsorbens — Basentrennung — Zur Theorie des Adsorptionsvorganges — Säuretrennung — Mikrochemische und quantitative Anwendung — Präparatives.

H. Töpelmann, Schnellanalyse anorganischer Stoffe durch Verdampfen auf trockenem Wege. Allgemeines über das Verdampfen von Metallen und Metallverbindungen — Apparatur — Anwendungsbeispiele bei der qualitativen Analyse — Anwendungsbeispiele bei der quantitativen Analyse.

A. Henrici und G. Scheibe, Chemische Spektralanalyse. Über den gegenwärtigen Stand der Emissionsspektralanalyse — Erzeugung der Spektren — Wellenlängen- und Lichtstärkebestimmung von Spektrallinien in Emissionsspektren — Verschiedene quantitative Verfahren.

J. Goubeau, RAMAN-Spektralanalyse. Allgemeines über RAMAN-Spektren — Apparate zur Erzeugung und Auswertung der Spektren — Vorbehandlung der Streusubstanz — Qualitative Analyse — Quantitative Analyse.

F. Müller, Die photoelektrischen Methoden der Analyse. Theoretischer Teil — Anwendungen.

G. Jander und O. Pfundt, Die Leitfähigkeitstitration.

K. Sandera, Angewandte Konduktometrie. Direkte konduktometrische Methoden — Indirekte und spezielle konduktometrische Methoden.

J. Heyrovsky, Fortschritte der Polarographie 1936–1938. Zur Theorie — Apparatur — Spezialfälle.

W. Böttger, Potentiometrische Maßanalyse. Meßhilfsmittel — Verschiedene Elektroden — Endpunktsbestimmung — Charakteristische Fälle von potentiometrischen Titrationen — Anwendungen potentiometrischer Titrationen — Analysengang auf Grund von Fällungs-, Komplexbildungs- und Redox-Reaktionen.

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Dieses Heft enthält die Prospektbeilagen „Chemie und Technologie der Kunststoffe“ und „Ergebnisse der Enzymforschung, Bd. 8“ der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.